

Ферапонтова Людмила Леонидовна

**Получение композиционных сорбционно-активных материалов на основе
цеолита и фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения
человека и изучение их физико-химических свойств**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель -
доктор технических наук,
профессор В. Н. Грунский

Москва - 2016

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	7
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Композиционные сорбционно-активные материалы	12
1.2 Классификация композиционных сорбционно-активных материалов и методы их получения	18
1.3 Композиционные сорбционно-активные материалы на основе полимерных матриц	19
1.4 Способы получения композиционных сорбционно-активных материалов	27
1.5 Применение композиционных сорбционно-активных материалов в составе адсорбирующих изделий	31
1.5.1 Использование композиционных сорбционно-активных материалов для задач очистки	31
1.5.2 Использование композиционных сорбционно-активных материалов для выделения компонентов газовых и жидких сред	35
1.6 Направление исследования и постановка задач	36
2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ	43
2.1 Характеристики исходных компонентов для изготовления композиционных сорбционно-активных материалов	43
2.1.1 Обоснование выбора комбинации адсорбент-наполнитель/полимерная матрица	43
2.1.2 Характеристики исходных веществ для синтеза композиционных сорбционно-активных материалов	47
2.1.2.1 Цеолиты типа X	48
2.1.2.2 Фторопласт-42	49

2.2 Обоснование выбора методик изготовления композиционных сорбционно-активных материалов	51
2.2.1 Методика изготовления листовых композиционных сорбционно-активных материалов	51
2.2.2 Методика изготовления пористых листовых композиционных сорбционно-активных материалов	54
2.2.3 Методика изготовления гранулированных композиционных сорбционно-активных материалов	56
2.2.4 Методики изготовления композиционных сорбционно-активных материалов других геометрических форм	58
2.3 Методы исследований получаемых композиционных сорбционно-активных материалов	58
2.3.1 Морфологические и механические исследования	59
2.3.1.1 Морфологические исследования	59
2.3.1.2 Механические испытания композиционных сорбционно-активных материалов	60
2.3.2 Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ	60
2.3.2.1 Определение кинетических параметров процесса десорбции водяного пара композиционными сорбционно-активными материалами	62
2.3.3 Определение изотермы сорбции паров воды композиционными сорбционно-активными материалами	62
2.3.4 Изучение кинетики сорбции паров воды композиционными сорбционно-активными материалами в статических условиях	63
2.3.5 Определение динамической активности композиционных сорбционно-активных материалов по парам воды и глубины осушки воздуха по точке росы	64

2.3.6	Анализ выделения газообразных примесей образцами композиционных сорбционно-активных материалов	66
2.3.7	Изучение пористой структуры композиционных сорбционно-активных материалов	67
2.3.8	Метод исследования теплопроводности и теплоемкости композиционных сорбционно-активных материалов	68
2.3.9	Определение толщины листовых композиционных сорбционно-активных материалов	68
2.3.10	Определение насыпной плотности композиционных сорбционно-активных материалов	68
2.3.11	Оценка ошибок измерения	69
3.	ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА	70
3.1	Исследования физико-химических свойств полученных композиционных сорбционно-активных материалов	71
3.1.1	Анализ выделения газообразных примесей образцами композиционных сорбционно-активных материалов	71
3.1.2	Устойчивость полученных композиционных сорбционно-активных материалов к механическому воздействию	73
3.1.3	Исследование композиционных сорбционно-активных материалов методами термогравиметрического и дифференциального термического анализа	77
3.1.4	Определение кинетических параметров процесса десорбции водяного пара из композиционных сорбционно-активных материалов	80
3.1.5	Исследование адсорбционных характеристик полученных композиционных сорбционно-активных материалов	91
3.1.5.1	Определение изотермы сорбции паров воды	91
3.1.5.2	Исследование адсорбционных характеристик композиционных	

сорбционно-активных материалов в динамических условиях	92
3.1.5.3 Исследование кинетических характеристик полученных композиционных сорбционно-активных материалов по отношению к водяному пару в статических условиях	93
3.1.6 Морфологические исследования композиционных сорбционно-активных материалов	97
3.1.7 Выбор основных технологических параметров изготовления композиционных сорбционно-активных материалов	98
3.1.7.1 Влияние дисперсности исходных адсорбентов–наполнителей на свойства получаемых композиционных сорбционно-активных материалов	99
3.1.7.2 Выбор соотношения адсорбент–наполнитель/полимерная матрица	102
3.1.7.3 Выбор растворителя и обоснование его расхода на единицу конечного продукта при получении композиционных сорбционно-активных материалов	104
3.1.7.4 Влияние температуры формования и сушки композиционных сорбционно-активных материалов на их эксплуатационные характеристики	107
3.1.8 Изучение пористой структуры композиционных сорбционно-активных материалов	109
3.1.9 Исследование теплопроводности композиционных сорбционно-активных материалов	117
ВЫВОДЫ	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123
Приложение А. Изотермы адсорбции азота	139
Приложение Б. Сорбент листовой гибкий гидрофильный. Технические	

условия	144
Приложение В. Сорбент листовой гибкий гидрофобный.	
Технические условия	145
Приложение Г. Лабораторный технологический регламент. Производство сорбента листового гибкого гидрофобного	146
Приложение Д. Лабораторный технологический регламент. Производство сорбента листового гибкого гидрофильного	147
Приложение Ж. Акт использования	148

ВВЕДЕНИЕ

В развитии современной технологии одним из основных направлений является разработка новых способов, приемов, методов, позволяющих снизить расход исходных материалов и энергоресурсов, уменьшить вредные выбросы производства, получить материалы с требуемыми техническими характеристиками.

Адсорбенты используются в составе различных изделий для защиты органов дыхания человека в экстремальных ситуациях, вызванных природными и техногенными катастрофами, от поражающих факторов химической и биологической природы. Интенсификация существующих технологических процессов и развитие технологий нового поколения, использующих адсорбенты, сопровождается постоянным поиском новых форм адсорбирующих материалов и технологий их применения. Причем требования, предъявляемые к адсорбирующим материалам, год от года становятся все более «жесткими».

Например, при использовании адсорбирующих материалов для создания локальных дыхательных атмосфер в системах жизнеобеспечения человека необходимы материалы, имеющие высокие значения массопереноса сорбата в процессе их эксплуатации, устойчивые к воздействию механических, гидравлических нагрузок и агрессивных сред. Кроме того, адсорбирующие материалы не должны выделять в процессе эксплуатации опасных для здоровья человека веществ.

В последние 10 – 15 лет в мировой практике получения адсорбирующих материалов все более отчетливо наблюдается тенденция использования композиционных сорбционно-активных материалов (КСАМ).

КСАМ относятся к материалам матричного строения, так как они обычно состоят из пластичной основы - матрицы и включения - наполнителей, доступных для смешения и последующего формования. Матрица выполняет роль связующего компонента материала, определяющего его прочность и пластичность как единого целого при воздействии механических, гидравлических и других нагрузок. В случае КСАМ роль наполнителей выполняют сорбционно-активные

материалы (наряду с ними могут присутствовать добавки, активирующие материал или придающие ему специфические свойства). Их состав, структура, дисперсность, содержание в композиции не только определяют адсорбционные свойства КСАМ, но и влияют на прочность и жесткость материала. Достоинства и перспективность использования КСАМ определяется тем, что они зачастую обладают свойствами, которыми не обладает ни один из составляющих компонентов.

Исследование технологических параметров процесса синтеза КСАМ, аппаратно-технологическое оформление этого процесса и изучение физико-химических свойств получаемых материалов являются актуальными в научном и практическом значении.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Разработка, восстановление и организация производства стратегических, дефицитных и импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники на 2009-2011 годы и на период до 2015 года», утвержденная постановлением Правительства Российской Федерации от 11 сентября 2008 г. № 658 – 25, а также в рамках научно-исследовательской работы (НИР) «Разработка гибких сорбирующих материалов на неорганической основе с повышенной теплопроводностью, а также технологии их производства для установок циклической адсорбции при переменной температуре», шифр «Сорбенты», выполняемой по государственному контракту от 20 августа 2009 г. № 9208.100 7900.13.1121 между ОАО «Корпорация «Росхимзащита» и Министерством промышленности и торговли РФ и гранта РФФИ № 12-08-97551 «Технология получения и физико-химические свойства новых композиционных газовых поглотителей на полимерной волокнистой основе», что подтверждает актуальность и значимость проведенных исследований.

Цель работы: разработка технологии получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека и изучение их физико-химических

свойств.

Для достижения указанной цели поставлены и решены следующие **задачи**:

- обоснование выбора комбинации адсорбент-наполнитель/матрица при синтезе КСАМ;
- обоснование применения КСАМ на основе цеолита и фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека;
- разработка методологии направленного синтеза КСАМ различной геометрической конфигурации для эксплуатации в системах СЖО;
- проведение комплексного исследования физико-химических свойств полученных материалов;
- проведение исследований в направлении прогнозирования состав – свойства получаемых материалов;
- разработка и введение в эксплуатацию в ОАО «Корпорация «Росхимзащита» пилотной установки получения КСАМ.

На защиту выносятся:

- обоснование применения КСАМ на основе цеолита и фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека;
- методология направленного синтеза КСАМ различной геометрической конфигурации для их последующей эксплуатации в системах СЖО;
- выявление взаимосвязи между условиями синтеза и основными эксплуатационными характеристиками получаемых КСАМ и прогнозирование состав – свойства получаемых материалов;
- комплексные исследования таких физико-химических свойств полученных материалов как устойчивость к термическому и механическому воздействию, проведение морфологических исследований и оценка кинетики процессов массопереноса сорбата в циклах сорбция–десорбция.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на XIV Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва - Клязьма, 2010); Восьмых Петряновских чтениях «Развитие теории и технологии

производства микро- и нановолокнистых материалов и частиц. Эксплуатация средств защиты и анализа радиоактивных и других антропогенных аэродисперсных и газообразных примесей» (Москва, 2011); XI Международной конференции «Современные проблемы адсорбции» (Москва, 2011); Международной конференции по химической технологии "ХТ¹²" (Москва, 2012); Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Иваново, 2016).

Автор диссертации выражает искреннюю благодарность специалистам ОАО «Корпорация «Росхимзащита» и УИЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» г. Тамбов за помощь в проведении научно-исследовательских работ и испытаний образцов полученных материалов.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Как отмечалось во введении, спектр использования адсорбирующих материалов необычайно широк. Развитие сорбционной техники сопровождалось изменением адсорбирующих материалов как с позиций состава, так и геометрической формы. Данное развитие можно с достаточной степенью точности разбить на несколько групп, связанных с изменением характеристик адсорбирующих материалов, вызванных изменениями особенностей их функционирования и направленных на повышение их работоспособности и эффективности.

К первой группе адсорбирующих материалов следует отнести широко распространенные дробленые, гранулированные и порошкообразные сорбенты, которые стали активно использовать еще с античных времен. Примерами подобных адсорбентов являются активные угли, микрокристаллические цеолиты, силикагели глобулярной структуры, активный оксид алюминия, многокомпонентные органические или природные материалы и др. [1 - 11]. При эксплуатации они используются, как правило, в виде насыпной шихты, расположенной в обечайке адсорбирующего устройства, или в виде порошков, применяемых для очистки жидких сред в режиме перемешивания или в намывных фильтрах. Использование адсорбирующих материалов в виде насыпной шихты имеет ряд негативных сторон, связанных с их истираемостью и пылением при эксплуатации, что приводит к необходимости введения в состав адсорбирующих систем дополнительных поддерживающих и прижимных устройств. Кроме того, образование пыли приводит не только к блокировке транспортных пор сорбента, и как следствие этого, к уменьшению сорбционной емкости сорбента и значительному снижению кинетических параметров массопереноса в процессах сорбции – десорбции, но и негативно влияет на очищаемые газы, трубопроводы, клапаны и другие узлы адсорбционных установок. Регенерация насыпной шихты сорбента тормозится низкой теплопередачей между отдельными гранулами адсорбента и поверхностью адсорбера через воздух, заполняющий пустоты.

Кроме того, в последнее время все более интенсивно используются адсорбирующие изделия сложной геометрической формы, размещенные в конструкциях аналогичной конфигурации.

Поэтому следующим шагом эволюции адсорбирующих материалов стало появление многокомпонентных композиционных сорбционно-активных материалов (КСАМ).

1.1 Композиционные сорбционно-активные материалы

Композиционные сорбционно-активные материалы относятся к материалам матричного строения, так как они обычно состоят из пластичной основы – матрицы и включения – наполнителей, доступных для смешения и последующего формования. Матрица выполняет роль связующего компонента материала, определяющего его прочность и пластичность как единого целого при воздействии механических, гидравлических и других нагрузок. В случае КСАМ роль наполнителей выполняют сорбционно-активные материалы (наряду с ними могут присутствовать добавки, активирующие материал или придающие ему специфические свойства). Их состав, структура, дисперсность содержание в композиции не только определяют адсорбционные свойства композиционных сорбционно-активных материалов, но и влияют на прочность и жесткость адсорбирующего материала в целом. Достоинства и перспективность использования композиционных сорбционно-активных материалов определяются тем, что они зачастую обладают свойствами, которыми не обладает ни один из составляющих компонентов [12].

Создание композиционных сорбционно-активных материалов решает следующие задачи:

- расширение ассортимента адсорбирующих материалов по составу, пористой структуре, свойствам и форме в виде гранул, таблеток, колец, трубок, пластин, газопроницаемых сотовых блоков, различных конструктивных элементов;

- направленное регулирование адсорбционных, кинетических,

каталитических, прочностных, теплофизических, электрических, износостойких и других эксплуатационных свойств.

Самым распространенным методом получения адсорбционных материалов является метод, основанный на формовании мелкодисперсных частиц адсорбента в элементы требуемой геометрической формы с помощью связующего. Особенно широко этот метод используется для получения гранулированных минеральных адсорбентов, что продиктовано следующими требованиями:

- необходимостью устранения некоторых недостатков, присущих классическим методам получения минеральных адсорбентов первой группы;
- тем обстоятельством, что такие уникальные адсорбенты, как синтетические цеолиты, обычно получают в виде мелкодисперсных кристаллов (порядка 1 мкм) и для дальнейшего применения они должны пройти стадию формования в агломераты большего геометрического размера [5].

Процесс синтеза минеральных адсорбентов, как правило, проходит через стадию золеобразования или коагелеобразования. При этом обычно приходится ограничиваться условиями синтеза, обеспечивающими образование структурированных мелкодисперсных систем в виде гидрогелей, дегидратация которых приводит к формированию прочных зерен или гранул ксерогелей. Данный метод синтеза минеральных адсорбентов, получивший широкое распространение, имеет ряд недостатков:

- ограниченность возможности расширения ассортимента механически прочных минеральных адсорбирующих материалов по составу, так как далеко не все гидроксиды и оксиды металлов и их смеси (которые можно использовать в качестве адсорбентов, катализаторов, носителей) можно синтезировать в виде структурно связанных систем – гидрогелей, дегидратация и термическая обработка которых приводит к образованию механически прочных элементов;
- ограничены условия синтеза, обеспечивающие симбиоз высоких адсорбционных и прочностных свойств получаемых материалов;
- зерна ксерогелей, которым свойственны значительные внутренние

напряжения (вследствие сокращения объема системы при переходе гидрогель - ксерогель) не обладают достаточно высокими прочностными и износостойкими свойствами, что существенно ограничивает области и условия применения минеральных адсорбентов и интенсификацию сорбционных процессов [13].

Перечисленных выше недостатков лишены композиционные сорбционно-активные материалы, полученные методом формования тонкодисперсных систем [14]. Получение КСАМ данным методом позволяет существенно расширить их ассортимент по составу, структуре, формам и свойствам. Композиционные сорбционно-активные материалы получают:

- в виде гранул формованием пластичных масс методами экструзии, окатывания и жидкостной формовкой;
- в виде блоков, колец, трубок, конструктивных элементов изделий, таблеток и др. формованием пластичных масс методами экструзии, литья и прессования порошков (сухих и со связующим веществом) при различных температурах.

Из самого принципа получения композиционных сорбционно-активных материалов данным методом следует, что такие материалы представляют собой пористые тела сложения, состоящие из двух видов пористых структур: первичной, принадлежащей исходным частицам адсорбента, и вторичной, создаваемой промежутками между сформованными частицами. Этот вид вторичной пористости можно назвать сформованной вторичной пористой структурой в отличие от вторичной пористости, которой могут обладать частицы некоторых исходных адсорбентов, например, цеолитов. Соответствующей термической обработкой адсорбирующих материалов можно изменять не только сформованную вторичную структуру пористых тел, но и структуру (первичную и вторичную) самих формуемых частиц. Исходные формуемые частицы адсорбента определяют в основном адсорбционные свойства композиционных сорбционно-активных материалов, а сформованная вторичная пористая структура КСАМ выполняет в основном транспортную функцию. Ее параметры определяются

дисперсностью частиц исходного адсорбента-наполнителя, их формой и плотностью упаковки. В каталитических процессах роль сформированной вторичной пористой структуры не ограничивается только транспортной функцией: в некоторых случаях (особенно для каталитических процессов, характеризующихся высоким значением констант скорости) поверхность вторичных пор играет роль работающей каталитической поверхности, определяющей эффективность каталитического процесса в целом [15].

Целенаправленное регулирование параметров пористой структуры, адсорбционных и прочностных свойств КСАМ, получаемых данным методом, достигается с использованием нескольких групп факторов [6 - 8, 16 - 20].

Прежде всего – это свойства, структура, дисперсность самих исходных адсорбентов-наполнителей, способ и условия диспергирования их в матрицу. Тонкое диспергирование частиц адсорбента приводит к уменьшению их дефектности и упрочнению вследствие действия масштабного фактора и их механохимическому активированию. Последнее способствует расширению спектра (по составу) мелкодисперсных частиц, поддающихся формованию, и повышению прочностных свойств сформованных изделий.

Ко второй большой группе факторов относятся природа связующего, его дисперсность, агрегатное состояние, содержание в формуемой массе, ее реологические свойства, характер связи между частицами адсорбента и связующего и между частицами самой матрицы - связующего. Наиболее прочными являются контакты кристаллизационно-конденсационного характера, т. е. связи, возникающие в результате химических реакций, поликонденсации, полимеризации, спекания, цементации, кристаллизации и их сочетания. Помимо этого частицы формуемых пластичных масс находятся под уплотняющим воздействием отрицательного капиллярного давления. Данный вид взаимодействия характеризуется существенными (в сотни атмосфер) усилиями для частиц размером до 20 нм. Связь между спрессованными частицами обусловлена Ван-дер-Ваальсовыми силами притяжения. При расстоянии между

сухими твердыми частицами $10^{-10} - 10^{-9}$ м и их размере 1,0 – 0,1 мкм прочность соединения частиц под воздействием молекулярных сил колеблется в пределах $981 - 4,9 \cdot 10^4$ Н/м² [12].

Третья группа факторов - условия формования. Формование пластичной массы должно происходить при условиях сжатия со сдвигом без нарушения сплошности и дислокации первоначальной структуры, т. е. в каждый данный момент деформации модуль сжатия массы должен быть равен модулю сдвига [21]. При соблюдении данного условия обеспечивается надежная воспроизводимость структуры и свойств сформованного изделия независимо от конструкции формующего аппарата.

Наконец, факторами, определяющими структуру и свойства готовых КСАМ, полученных методом, основанным на формовании мелкодисперсных частиц адсорбента, являются (при прочих равных условиях их получения) условия и режим удаления жидкой фазы и последующей конечной термической обработки «сырых» формованных адсорбирующих материалов.

Что касается прочностных свойств композиционных сорбционно-активных материалов, то они зависят от числа единичных контактов, приходящихся на единицу контактного сечения материала. В соответствии с этим повышение прочностных свойств достигается увеличением дисперсности связующего и частиц адсорбента - наполнителя, плотности их упаковки и использованием оптимального соотношения связующее/адсорбент-наполнитель, обеспечивающего прочные контакты кристаллизационно-конденсационного характера.

Из изложенного выше и представленной на рис. 1.1 принципиальной схемы получения композиционных сорбционно-активных материалов [12, 22] следует, что, варьируя условия получения КСАМ из различных комбинаций адсорбентов-наполнителей и связующих, можно получать весьма широкий ассортимент КСАМ по составу, свойствам и геометрической форме и т. д.

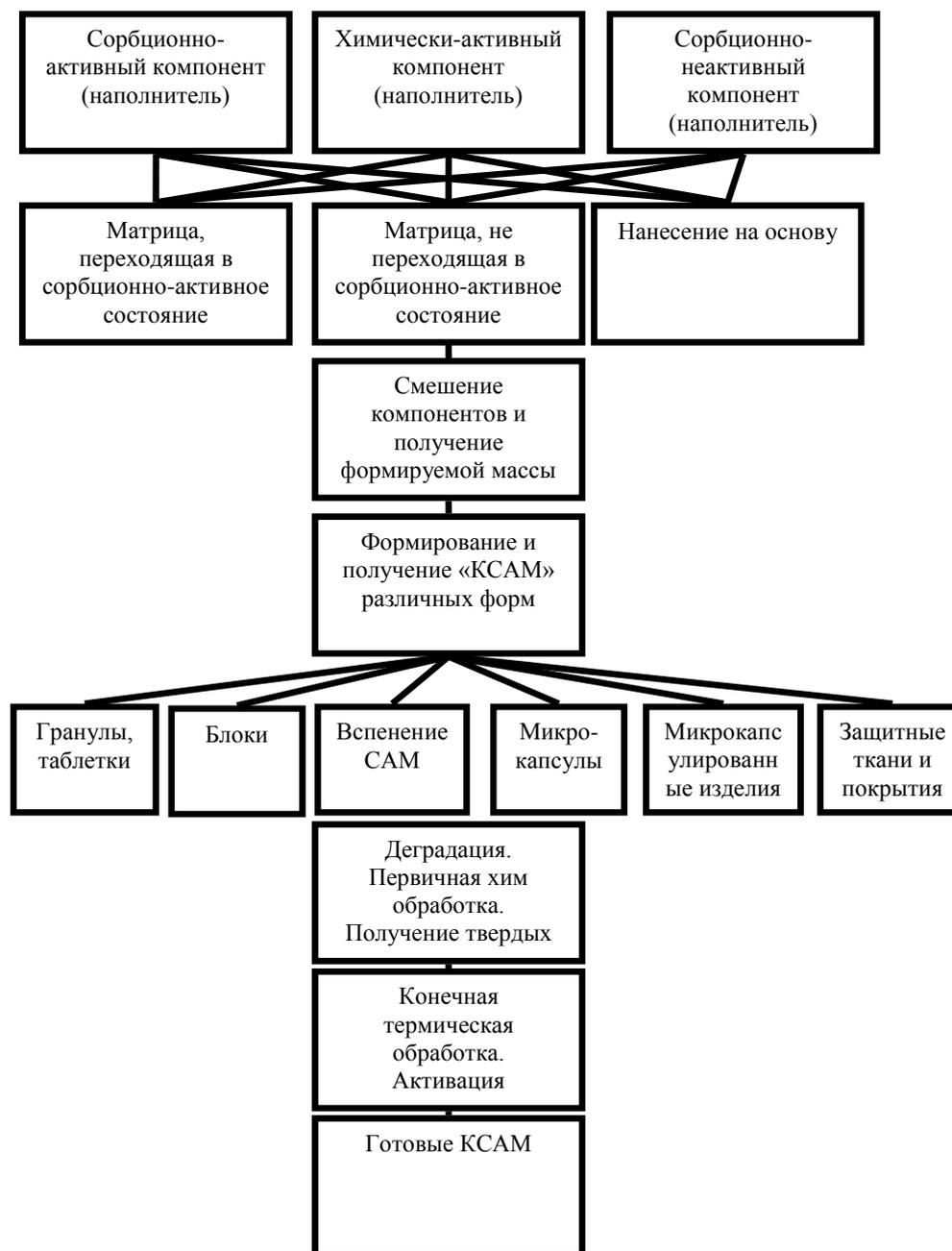


Рис. 1.1. Принципиальная схема получения композиционных сорбционно-активных материалов.

Плодотворность данной схемы получения композиционных сорбционно-активных материалов (раздельное и последовательное образование адсорбирующей, а затем транспортной структуры) не ограничивается только созданием новых физических форм адсорбентов, но и обеспечивает возможность реализации нетрадиционных технологий КСАМ. Например, представленная выше схема получения композиционных сорбционно-активных материалов допускает

реализацию своего обратного варианта: первоначальное образование транспортной пористой структуры и придание КСАМ необходимой физической формы с последующим развитием объема адсорбирующих пор по принципиально отличающемуся механизму. Примером реализации обратного варианта технологии получения композиционных сорбционно-активных материалов являются результаты, представленные в работе [23]: получение из ультрадисперсных порошков непористых веществ (технический углерод, неорганические соединения углерода, нитриды, оксиды, металлы) разнообразных физических форм КСАМ с заданными параметрами транспортной пористой структуры и последующее регулируемое развитие объемов адсорбирующей пористой структуры, например, термохимической обработкой (селективная газофикация).

Такое разделение по последовательности и физико-химическому характеру механизмов формования пористой структуры существенно уменьшает взаимное отрицательное влияние образования адсорбирующей и транспортной пористости на формирование конечной пористой структуры, эксплуатационных и конструктивных свойств композиционных сорбционно-активных материалов и их воспроизводимость [24].

1.2 Классификация композиционных сорбционно-активных материалов и методы их получения

Анализ научно-технической литературы позволяет выделить ряд основных направлений технологии получения композиционных сорбционно-активных материалов, которые заключаются в придании определенных свойств получаемому адсорбирующему материалу за счет введения дополнительных наполнителей, подбора материала матрицы, варьирования технологических параметров синтеза [21, 25]. Рассмотрим некоторые из них более детально.

1.3 Композиционные сорбционно-активные материалы на основе полимерных матриц

В последнее время в различных отраслях деятельности человека достаточно высок спрос на адсорбирующие материалы, обладающие специфическими свойствами: высокие значения кинетики массопереноса сорбата в циклах сорбция – десорбция, высокая износостойкость, устойчивость к воздействию агрессивных сред, возможность изготовления адсорбирующих изделий сложной геометрической формы для размещения в конструкциях аналогичной конфигурации и др. Поэтому значительное распространение получают технологии изготовления адсорбирующих материалов на основе полимерной матрицы и твердого адсорбента - наполнителя. В качестве твердого наполнителя возможно использование как дисперсных, так и волокнистых веществ [12 - 33].

Можно выделить два основных направления получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе полимерной матрицы и твердого наполнителя. Первое направление связано с использованием технологий получения КСАМ, направленных на сохранение высоких сорбционных характеристик исходного адсорбента - наполнителя. В данной случае важной стадией является оптимальный подбор материала матрицы, отвечающего, с одной стороны, ряду требований, позволяющих получать КСАМ с определенными механическими характеристиками за счет активного взаимодействия матрицы с наполнителем, но, с другой стороны, резко не снижать сорбционную активность готового КСАМ за счет данного взаимодействия. Стоит отметить, что в ряде случаев данное направление технологий получения композиционных сорбционно-активных материалов содержит дополнительные стадии, например, защита поверхности адсорбентов - наполнителей с помощью консервантов [26].

Второе направление получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе полимерной матрицы и твердого наполнителя связано с их формированием из сорбционно-неактивных либо мало активных наполнителей с последующей стадией активации, позволяющей получать высокоразвитую

пористую структуру и тем самым придавать получаемому КСАМ высокие сорбционные свойства.

В зависимости от методов получения композиционных сорбционно-активных материалов, а так же от дисперсности используемых наполнителей, могут быть получены материалы различной проницаемости, что, в свою очередь, определяет область их применения. Так адсорбирующие материалы, полученные с использованием мелкодисперсных порошковых наполнителей, эффективнее использовать в статических условиях, в то время как материалы на основе гранулированных адсорбентов целесообразнее использовать в динамических режимах работы, так как данные материалы обладают более низким гидравлическим сопротивлением потоку очищаемого газа либо жидкости [27].

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений технологий получения композиционных сорбционно-активных материалов на сегодня является технология получения адсорбирующих материалов с использованием высокодисперсных твердых наполнителей. С уменьшением размера частиц возрастает внешняя поверхность адсорбента-наполнителя и протяженность раздела фаз (до 50%), что существенно влияет на конечные свойства КСАМ. Например, при использовании в качестве наполнителя ультрадисперсных частиц металлов КСАМ приобретают свойства, промежуточные между свойствами матрицы и адсорбента-наполнителя. При этом теплопроводность композиционных сорбционно-активных материалов может возрастать в 10^4 раз по сравнению с теплопроводностью исходного полимера, электрическое сопротивление снижаться до 10^{-5} Ом·м, меняются коэффициенты трения, магнитная восприимчивость и другие свойства материала. Основная трудность получения таких композитов заключается в склонности ультрадисперсных частиц к агрегации.

Благодаря разнообразию свойств наполнителей и их различному влиянию на свойства полимерной матрицы наполнители используются для придания композиционным материалам всевозможных специфических свойств: повысить

адгезию к металлам и другим веществам, повысить тепло- и электропроводность, придать защитные свойства по отношению к УФ излучению, изменить коэффициент трения, снизить горючесть и др. [28]. Аналогично основной задачей технологии получения композиционных сорбционно-активных материалов является получение адсорбирующих материалов с особыми свойствами (высокая прочность на растяжение или сдавливание, ударо- термо- и химическая стойкость и др.), дополняющими их высокую сорбционную активность, что обусловлено необходимостью их использования в различных условиях эксплуатации. И данная задача должна решиться за счет использования всей активной поверхности наполнителя при его контакте с полимерной матрицей.

В качестве матриц в композиционных сорбционно-активных материалах могут быть использованы органические и неорганические полимеры, металлы и их сплавы, керамические, углеродные и другие материалы. Роль матрицы при получении композиционных сорбционно-активных материалов не ограничивается только ролью связующего, определяющего его прочность, пластичность и возможность придания ему определенных физических форм. В зависимости от природы и свойств вещества матрицы последняя придает КСАМ дополнительные физико-химические и эксплуатационные свойства. Например, углеродная матрица обеспечивает электропроводность адсорбирующего изделия и возможность его регенерации за счет непосредственного нагрева электрическим током; неорганическая матрица существенно расширяет защитные свойства композиционных сорбционно-активных материалов, придавая им дополнительные хемосорбционные и каталитические свойства; металлическая сообщает КСАМ повышенную теплопроводность и допускает их обработку режущими инструментами с целью придания изделию сложной геометрической конфигурации, органическая полимерная матрица – гибкость, пластичность и т. д.

Свойства матрицы определяют технологические параметры процесса получения композиционных сорбционно-активных материалов, что проиллюстрировано в таблице 1.1 [24].

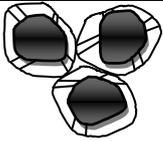
Классификация технологий получения КСАМ в зависимости от природы матрицы

Матрица	Возможная технология получения
Углеродная	Технология углеграфитовых материалов, термохимическая обработка неорганических соединений углерода
Неорганическая	Технология керамических и вяжущих веществ, термохимическая обработка
Полимерная	Технология наполненных полимеров, спекание, вулканизация, микрокапсулирование
Металлическая	Технология порошковой металлургии, прессование, электрохимическое осаждение, вакуум – термическое напыление

Наибольший интерес среди рассматриваемых матриц представляет полимерная система, использование которой в качестве связующего позволяет варьировать максимальное количество характеристик КСАМ. Например, в зависимости от свойств полимера, его термической, механической, реакционной стойкости, тепло и электропроводности, проявления магнитных свойств и др. можно получать конечный продукт с узкой направленностью для его эксплуатации.

В работе [27] представлены результаты исследований адсорбционных свойств материалов, полученных на основе твердого наполнителя и полимерных матриц, имеющих различный размер полимерных частиц. В технологии получения композиционных полимерных материалов размер полимерных частиц является значимым фактором, определяющим интенсивность и продолжительность гомогенизации системы и оказывающим существенное влияние на пористую структуру наполнителя. В зависимости от размеров частиц полимера можно выделить три вида композиционных сорбционно-активных материалов, схематическое строение, некоторые свойства и области применения которых представлены в таблице 1.2.

Влияние частиц полимеров на свойства КСАМ

Полимерная система	Строение КСАМ	Размер зерен твердого наполнителя	Физическая форма	Область применения
раствор полимера, $d < 10$ нм		$d > 0,5$ мм (зеренные промышленные адсорбенты)	закрепленная шихта (fixed bed)	динамические условия
эмульсии, $d < 1$ мкм		$d > 0,5$ мм (зеренные промышленные адсорбенты) или $d < 100$ мкм (дисперсные адсорбенты)	закрепленная шихта (fixed bed) или конструкционные сорбирующие материалы	динамические или статические условия
латексы, $d < 1$ мкм, сшитые формы полимеров $d = 50 - 100$ мкм		$d > 0,5$ мм (зеренные промышленные адсорбенты) или $d < 100$ мкм (дисперсные адсорбенты)	закрепленная шихта (fixed bed) или конструкционные сорбирующие материалы	динамические или статические условия
твердые грубодисперсные полимерные системы, $d = 50 - 100$ мкм		$d < 100$ мкм (дисперсные адсорбенты)	конструкционные сорбирующие материалы	статические условия

Использование для синтеза композиционных сорбционно-активных материалов раствора полимера приводит к образованию на поверхности адсорбента - наполнителя тонкой пленки полимера толщиной 10 – 50 мкм [29-31]. Для обеспечения свободной диффузии молекул адсорбата в объем КСАМ необходимо наличие свободного объема между частицами адсорбента, что при условии образования пленки полимера толщиной 10 – 50 мкм может быть обеспечено использованием частиц наполнителя не менее 0,5 мм. Для устранения данного недостатка необходимы дополнительные технологические операции. Например, проводят обработку осадителем, в результате чего происходит «скручивание полимера», что обеспечивает формирование его сетчатой структуры. В результате этого возрастает проницаемость пленки полимера и повышается сорбционная способность КСАМ [27, 30, 32, 33]. Применение в

качестве полимерной матрицы эмульсий и латексов позволяет использовать как зерненные, так и дисперсные наполнители. В данном случае на поверхности композиционных сорбционно-активных материалов не образуется сплошной пленки полимера, а образуется сетчатая структура, обеспечивающая свободный доступ молекул адсорбата в объем КСАМ. Использование в качестве матрицы сшитых полимеров, диспергированных в жидких средах, так же позволяет использовать в качестве наполнителей как зерненные, так и дисперсные адсорбенты. Совмещение полимера с дисперсным порошком адсорбента методом спекания и термопрессования дает возможность получать прочные конструкционные адсорбирующие материалы.

Таким образом, применение полимерной матрицы и дисперсных адсорбентов-наполнителей позволяет получать конструкционные адсорбирующие материалы, не уступающие по своим адсорбционным характеристикам исходным адсорбентам-наполнителям и обладающих высокой прочностью, обусловленной большим количеством контактов между частицами адсорбента и матрицы на единицу объема [27].

Следует отметить, что одной из отличительных черт для высокомолекулярных органических соединений наряду с эластичностью является набухание в растворителях, что накладывает определенные ограничения на условия эксплуатации и сферу применения композиционных сорбционно-активных материалов на основе твердого наполнителя и органической полимерной матрицы. Кроме того, КСАМ на основе органических полимеров претерпевают термическую деструкцию в областях повышенных температур, подвержены механической деструкции (старению) в процессе эксплуатации. Наличие боковых групп различного вида, разветвленность полимерной цепи для высокомолекулярных соединений органического и элементоорганического происхождения ограничивает их применение в условиях агрессивных сред [25].

С целью снятия подобных ограничений эксплуатационного характера в качестве полимерной матрицы в технологии композиционных сорбционно-

активных материалов используют неорганические полимеры, например, жидкие стекла, золи кремниевой кислоты, цементы и др. [34 - 36]. Придание специфических свойств таким КСАМ или усиление уже имеющихся возможно за счет введения различных активирующих агентов, наполнителей, отвердителей, осадителей и др.

На рис. 1.2 приведен пример, иллюстрирующий влияние различных добавок на свойства связующего в виде жидкого стекла, позволяющих регулировать свойства получаемых композиционных сорбционно-активных материалов [22].



Рис. 1.2. Влияние добавок на свойства КСАМ на основе жидкого стекла

Автор [22] на основании полученного массива экспериментальных данных проводит параллель между технологиями получения композиционных сорбционно-активных материалов с использованием органических и неорганических матриц и делает вывод об аналогичности природы факторов, влияющих на эксплуатационные свойства КСАМ.

По аналогии о связи свойств исходных компонентов со свойствами

получаемых на основе органической полимерной матрицы, рассмотренных выше, в таблице 1.3 представлены данные о данной взаимосвязи для КСАМ на основе неорганической матрицы [25].

Таблица 1.3

Связь состояния дисперсности неорганических полимерных систем со свойствами КСАМ на их основе

Состояние дисперсности полимерной неорганической системы	Размер зерен твердого наполнителя	Физическая форма	Область применения
молекулярный раствор	$d > 0,5$ мм	закрепленная шихта (fixed bed)	динамические условия
коллоидные системы (золи)	$d > 0,5$ мм или $d < 0,5$ мм	закрепленная шихта (fixed bed) или конструкционные сорбирующие материалы	динамические или статические условия
твердые частицы неколлоидных размеров	$d < 0,5$ мм	конструкционные сорбирующие материалы	статические условия

Так же возможно использование в качестве матрицы органо-неорганических полимерных композитов. В работе [37] приводятся данные о синтезе и свойствах композиционных сорбционно-активных материалов, полученных методом контактной полимеризации уретанового олигомера с водным раствором силиката натрия. Следует отметить, что все сказанное выше относительно КСАМ на основе органических и неорганических полимерных матриц правомерно и для их композиции, как следует из представленных данных.

Проводя аналогию между органическими и неорганическими полимерными связующими материалами можно представить ряд общих положений. При взаимодействии полимерного связующего в виде водного молекулярного раствора с наполнителем для создания КСАМ требуется применение добавок коагулянтов. Их использование позволяет получать адсорбирующие материалы с сорбционной способностью в среднем на 15-20 % уступающей аналогичной характеристике исходного наполнителя. Отсутствие коагулянтов в технологии композиционных сорбционно-активных материалов приводит к значительному

падению сорбционной способности получаемых адсорбирующих материалов. Данный факт свидетельствует об образовании на поверхности гранул адсорбента слабопроницаемой для адсорбатов пленки полимерного связующего.

При взаимодействии неорганического полимерного связующего в виде коллоидной системы с наполнителем пленка связующего, образующаяся на поверхности адсорбента, как в случае коагуляции золя с образованием ксерогеля, так и в случае его высыхания не обладает сплошностью, что обеспечивает свободный доступ молекул адсорбата в объем КСАМ, получаемых с использованием дисперсных и гранулированных адсорбентов.

Совмещение адсорбента – наполнителя с дисперсными порошками как органического, так и неорганического связующего методом смешения с дальнейшей термообработкой дает возможность получать композиционные сорбционно-активные материалы, предназначенные для эксплуатации как в динамических (закрепленная шихта), так и в статических условиях (конструкционный элемент).

Применение дисперсных и зерненных адсорбентов для создания композиционных сорбционно-активных материалов с органическим и неорганическими связующими материалами в обоих случаях позволяет получать как конструкционные элементы, так и закрепленную в обечайке адсорбера шихту.

1.4 Способы получения композиционных сорбционно-активных материалов

С целью расширения ассортимента минеральных адсорбентов (цеолиты, силикагели, оксиды металлов, катализаторы и носители катализаторов) на их основе получают различные композиционные сорбционно-активные материалы с использованием различных полимерных систем. Рассмотрим наиболее распространенный технологический цикл получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе полимерной матрицы и твердого адсорбента – наполнителя, представленный на рис. 1.3.

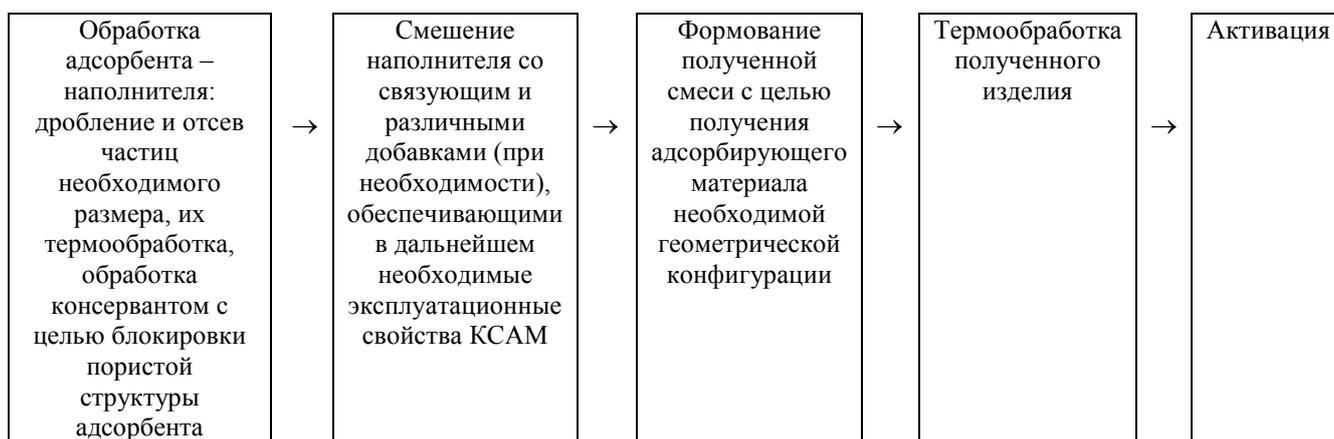


Рисунок 1.3. Традиционная технологическая схема получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе полимерной матрицы и твердого наполнителя.

На первой стадии технологической цепи происходит (при необходимости) предварительная обработка адсорбента-наполнителя: дробление и отсев частиц необходимого размера, их термообработка, обработка консервантом с целью блокировки пористой структуры адсорбента и др. Затем происходит смешение наполнителя со связующим и различными добавками (при необходимости), обеспечивающими в дальнейшем необходимые эксплуатационные свойства КСАМ. После этого полученную смесь формуют с целью получения адсорбирующего материала необходимой геометрической конфигурации и проводят термообработку полученного изделия и его активацию. Однако методы химической и физической активации зачастую не позволяют получать однородно пористые адсорбирующие материалы, поэтому для удовлетворения требований промышленности в адсорбирующих материалах, обладающих узким распределением пор по размерам, в последнее время интенсивно развивается технология получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе ультрадисперсных наполнителей [15, 38-42]. Технологическая схема получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе ультрадисперсных наполнителей приведена на рис. 1.4.

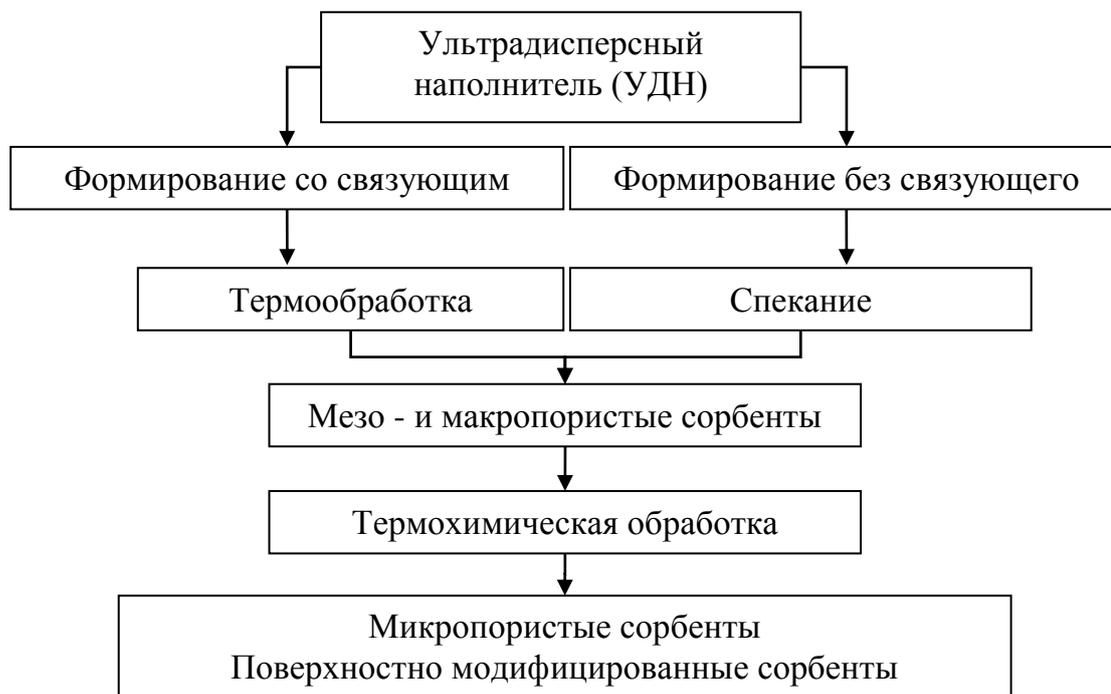


Рис. 1.4. Технологическая схема получения КСАМ на основе ультрадисперсных наполнителей [25].

В зависимости от состава композиционных сорбционно-активных материалов на основе ультрадисперсных наполнителей технологию их получения можно представить в виде двух направлений, отличающихся одной из стадий получения: после формования проводят либо термообработку, либо – спекание. Условия проведения спекания в случае формования КСАМ без связующего являются важным фактором, определяющим сорбционные характеристики получаемых адсорбирующих материалов.

Наряду с традиционными технологическими решениями получения композиционных сорбционно-активных материалов разрабатываются новые направления синтеза таких материалов. Общую классификацию технологий получения КСАМ сформулировать крайне сложно, так как направления получения материалов, характеризующихся специфическими свойствами, используют довольно широкий ряд специфических технологических приемов их получения. Однако, несмотря на разнообразие применяемых для этой цели

методов, можно выделить ряд чаще всего используемых на практике технологических решений (таблица 1.4).

Таблица 1.4

Новые специфические технологии получения композиционных сорбционно-активных материалов

Технология получения	Характеристики процессов и получаемых материалов
карбидизация	проведение процессов взаимодействия солеобразных карбидов с солями и галогенами с формированием композиционных адсорбирующих материалов на базе пористого углерода. Возможность применения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Проведение неполного хлорирования алмазоподобных и металлоподобных карбидов.
СВС синтез	Прохождение волны горения в образце композитного материала. Используется либо для порообразования, либо для химических, фазовых и структурных превращений связующего.
спекание	Переход системы контактирующих твердых частиц в термодинамически более устойчивое состояние за счет уменьшения свободной поверхностной энергии. Возможность использования ультрадисперсных материалов с получением высокодисперсных КСАМ при температуре менее $\frac{1}{2} T_{пл}$.
Золь – гель метод	Промышленное получение гелевых сорбирующих материалов: силикагели, алюмогели, феррогели, полимерные смолы и др.
Химические реакции, приводящие к выделению металла в полимерной матрице	Как правило, проведение реакций восстановления. Введение незначительных количеств металлов оказывается достаточным для существенного изменения физико – химических свойств (каталитическая активность в химических процессах, магнитные и электромагнитные свойства и др.)
Термическое разложение соединений металлов в полимерной среде	То же
Методы in situ	Адсорбция прекурсор с дальнейшим их превращением в целевой продукт (металл или оксид) непосредственно в этих же порах
Полимераналогические превращения	Реакции боковых функциональных групп полимеров с низкомолекулярными веществами, не затрагивающие основную цепь

Следует отметить, что постоянно проводятся новые исследования, направленные на расширение круга технологий получения композиционных сорбционно-активных материалов. Однако многие новые разработки еще не вышли за лабораторные рамки, что не позволяет привести детальные сведения о практических путях их реализации.

Рассмотренные выше основные технологические приемы получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе полимерной матрицы и твердого адсорбента-наполнителя позволяют получать адсорбирующие материалы, обладающие широчайшим спектром свойств, что обеспечивает возможность их применения в различных областях, о чем будет сообщено ниже.

1.5 Применение композиционных сорбционно-активных материалов в составе адсорбирующих изделий

Как отмечалось выше, спектр применения адсорбирующих материалов охватывает многие области жизнедеятельности человека. Рассмотрим лишь некоторые основные задачи прикладного характера, которые решаются с использованием адсорбционных методов и, в частности, с применением получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе полимерной матрицы и твердого адсорбента-наполнителя.

1.5.1 Использование композиционных сорбционно-активных материалов для задач очистки

Наиболее прямая и традиционная задача использования композиционных сорбционно-активных материалов - селективное поглощение компонентов из газовых и жидких сред. Данная задача с большой степенью правомерности может быть разделена на две подгруппы. К первой подгруппе относятся применения КСАМ для очистки целевого компонента от примесей.

Еще со времен Гиппократов активированным углем присыпали раны, предотвращая развитие гангрены, принимали внутрь для устранения кишечной интоксикации [43]. На современном этапе развития медицины применение новых адсорбирующих материалов оказалось незаменимым при лечении многих заболеваний, причем самых различных: иммунных и аутоиммунных, аллергических, хронических гепатитов и панкреатитов, заболеваниях почек,

поражениях нервной системы, лечение гнойных ран, удаления из тканей человеческого организма радионуклидов [44 - 48]. Сорбционные методы используются при очистке крови (гемосорбция) и плазмы (плазмасорбция), используются в хирургии, позволяют успешно лечить целый ряд заболеваний, которые не поддавались лечению традиционными методами или значительно улучшить результаты лечения [49 - 52].

В настоящее время в связи с развитием ядерной энергетики остро встает проблема обеспечения радиационной безопасности. Для понижения содержания радионуклидов в окружающей среде до санитарных норм большое распространение получили адсорбирующие материалы, особенно после Чернобыльской катастрофы [53]. С целью увеличения селективности по отношению к конкретному радионуклиду часто используют композиционные сорбционно-активные материалы, где каждый компонент выполняет заданную функцию. Например, разработаны плавающие адсорбирующие материалы для очистки водных сред от техногенных радионуклидов цезия, образующихся и накапливающихся в значительных количествах на предприятиях ядерного цикла, к числу которых относятся атомные электростанции, радиохимические производства по переработке отработанного ядерного топлива и др. [54 – 59, 165 - 174]. Недавняя катастрофа на японской АЭС Фукусима – 1 еще раз подчеркнула актуальность разработок и широкого применения композиционных сорбционно-активных материалов для сорбции и последующей утилизации радионуклидов из окружающей среды.

КСАМ получили широкое применение при создании локальных дыхательных атмосфер в системах жизнеобеспечения человека при его необходимости длительное время находиться в изолированной от внешней среды условиях – космические и глубоководные океанографические исследования и др., требующие поддержания строго фиксированного химического состава атмосферы. Композиционные сорбционно-активные материалы в составе различных изделий эффективно защищают органы дыхания человека в

экстремальных ситуациях, вызванных природными и техногенными катастрофами от поражающих факторов химической и биологической природы [60 - 65].

Негативное влияние человека на среду обитания, в частности на водные ресурсы, породило проблему очистки и обеззараживания питьевой воды, где так же широко применяются композиционные сорбционно-активные материалы, адсорбирующие из питьевой воды самые разнообразные вещества. Причем питьевую воду комплексно очищают и дезинфицируют как в промышленных масштабах, например, для нужд мегаполисов (например, в штате Калифорния, США, до 60 % водных ресурсов получают за счет переработки жидких отходов мегаполисов с использованием различных, в том числе и адсорбционных, способов очистки), так и на бытовом уровне, когда данную задачу решают с помощью разнообразных фильтров – кувшинов со сменными картриджами [66 - 76].

К этой же группе можно отнести использование КСАМ для очистки питьевой воды, промышленных стоков и газовых выбросов, спирта, сахара, адсорбенты в сигаретных фильтрах и многое другое¹.

Однако самое распространенное применение композиционных сорбционно-активных материалов в данной подгруппе – адсорбционная осушка газов в нефтеперерабатывающей, газовой, химической, пищевой и других отраслях промышленности для улучшения качества сырья и готовых продуктов [90 - 93]. Для этих целей применяют адсорбционные материалы с развитой поверхностью на основе силикагелей, цеолитов, оксида алюминия и др. Учитывая крупный масштаб этой области применения адсорбционных материалов, постоянно актуальной является задача улучшения эксплуатационных характеристик КСАМ. В данной подгруппе областей применения композиционных сорбционно-активных материалов главное - эффективность удаления нежелательных

¹ Ферапонтова Л. Л., Копытов Ю. Ф., Путин С. Б. Улавливание из производственной атмосферы мелкодисперсной пыли соединений лития и ее возврат в производственный цикл // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 9. С. 561-568.

компонентов, степень очистки целевого компонента и расход ресурсов (адсорбирующих материалов, энергии, времени и трудозатрат и др.). Очистка может проводиться как в стационарном, так и в движущемся слое адсорбента, с периодической регенерацией либо заменой адсорбирующего материала. Поскольку регенерация адсорбента обычно требует энергозатрат, доля которых может достигать 50 - 70 % от общей стоимости процесса очистки [81], то в каждом конкретном случае необходимость данной операции определяется индивидуально. Например, при поглощении радионуклидов, токсичных компонентов при гемосорбции регенерация адсорбентов недопустима. Здесь применяют режим «одноразового использования». Такой же режим применяют из экономических соображений, когда дешевле использованный адсорбент захоронить или сжечь (разлив нефти или масел на поверхности водоемов, нерегулярность выбросов и др.), нежели проводить его полную регенерацию.

Регенерация адсорбирующих материалов становится рентабельной при больших объемах очищаемых компонентов в условиях регулярных процессов. Выбор режима регенерации определяется экономикой и требуемой степенью очистки целевого компонента. Кроме того, при использовании адсорбента в многочисленных циклах сорбция – десорбция предельная адсорбционная емкость адсорбента определяется разницей равновесных величин адсорбции на стадиях сорбции и регенерации.

Регенерацию обычно проводят при температурах 100 - 450°C (термическая десорбция), перегретым паром, горячими газообразными отходами, за счет перепада давлений (метод PSA – pressure swing adsorption [82, 83]), реже – путем вакуумирования, в токе инертного газа, путем пропускания электрического тока и др.

1.5.2 Использование композиционных сорбционно-активных материалов для выделения компонентов газовых и жидких сред

Ко второй подгруппе можно отнести области применения композиционных сорбционно-активных материалов для поглощения целевого компонента с целью его дальнейшего концентрирования или выделения в предельно чистом виде. Сюда можно отнести многочисленные задачи рекуперации летучих растворителей, выделяющихся при сушке различных изделий, извлечение компонентов из морской воды или продуктов гидродобычи с подземной экстракцией ценных компонентов. Данные методы сейчас применяются при добыче золота и некоторых ценных полезных ископаемых, так как это существенно упрощает и удешевляет технологии, когда вместо шахт с их сложным подземным оборудованием можно бурить простые скважины с системами ввода и вывода экстрагирующего агента и последующего выделения целевых продуктов с помощью КСАМ. [84]. Сюда же можно отнести использование адсорбирующих материалов для сдвига химического равновесия химических реакций, лимитируемых химическим равновесием. Поскольку степень превращения реагентов во многих каталитических процессах ограничивается химическим равновесием прямой и обратной реакции, для сдвига химического равновесия в сторону продуктов реакции они удаляются из реакционной смеси путем адсорбции [85 - 87].

В этой подгруппе задач важны как степень извлечения целевого компонента на стадии адсорбции, так и условия и полнота десорбции, которая здесь требуется с целью регенерации адсорбирующего материала. Такие процессы протекают в циклических режимах. Десорбцию в таких случаях проводят путем нагрева, вакуумной откачки, продувкой паром или газом, методами вытеснительной десорбции и др. Целевой компонент можно так же выделять из композиционных сорбционно-активных материалов путем экстракции, растворения или даже сжигания адсорбента.

На непрерывном протекании адсорбционно-десорбционных процессов

основана аналитическая адсорбционная хроматография, которую можно использовать и для разделения компонентов в вариантах препаративной и промышленной хроматографии. Последние обычно реализуются в движущемся слое адсорбента, циркулирующего в замкнутой системе, в различных зонах которой реализуются процессы адсорбции, нагрева адсорбирующих материалов, десорбции отдельных компонентов, охлаждения адсорбирующих материалов и пневмотранспорта. Например, в США в начале 1950 – годов работало шесть промышленных установок подобного типа для разделения легких углеводородов, выделения этилена из его низко концентрированной смеси с метаном и водородом производительностью по газу порядка 10^3 м³/час [15].

1.6 Направление исследования и постановка задач

Как видно из проведенного аналитического обзора [1-87] композиционные сорбционно-активные материалы широко используются в различных областях деятельности человека.

Несмотря на значительные достижения в развитии составов адсорбирующих материалов и технологий их изготовления, существуют значительные резервы как тех, так и других для улучшения эксплуатационных характеристик композиционных сорбционно-активных материалов. Причем в последнее время разработка новых адсорбирующих материалов, обладающих специфическими свойствами, находится в жесткой зависимости от области их практического применения.

На основании Приоритетных направлений развития науки, техники и технологий в Российской Федерации (утверждены Президентом РФ 21.05.2006 г., Пр – 843 [88]) и критических технологий федерального уровня (утверждены распоряжением правительства РФ от 25. 08. 2008 г. № 123-р, [89]) по результатам системных исследований можно выделить шесть технологических областей, развитие которых обеспечит необходимое и перманентное совершенствование технологий и средств защиты органов дыхания человека от поражающих

факторов химической и биологической природы [90]. Как для коллективной, так и для индивидуальной защиты органов дыхания человека перечень критических технологий включает технологию защиты органов дыхания и поддержания нормального состава газовой атмосферы с использованием адсорбционных систем на основе композиционных сорбционно-активных материалов, функционирующих по принципу короткоциклового безнагревной адсорбции при переменном давлении (PSA).

Метод PSA (PSA - pressure swing adsorption или по - русски – КБА - короткоцикловая безнагревная адсорбция) – адсорбционный метод разделения газовых смесей предложенный в 1960^{ых} годах Скарстромом, главная отличительная особенность которого в том, что циклы адсорбции и десорбции проводят при одной и той же температуре ($T_a \approx T_d$), но парциальное давление адсорбирующихся компонентов при адсорбции (P_a) больше, чем при десорбции (P_d) т. е. $P_a > P_d$ [82, 83].

Рассмотрим суть метода PSA на примере разделения воздуха на кислород и азот. При 20°C кислород и азот очень слабо адсорбируются даже на микропористых адсорбентах (многие цеолиты при н. у. сорбируют всего несколько нсм³/г азота и существенно меньшее количество кислорода). Разница в адсорбируемости азота и кислорода в данном случае объясняется тем, что кроме обычного дисперсионного взаимодействия, при адсорбции азота проявляется дополнительный вклад взаимодействия квадруполь азота с катионами решетки цеолита [15]. При адсорбции воздуха на микропористых углеродных адсорбирующих материалах наблюдается обратная картина – при малом времени контакта лучше адсорбируется кислород, что объясняется чисто кинетическим эффектом, связанным с тем, что ван - дер - ваальсовские размеры молекулы кислорода (0,39×0,28 нм) немного меньше, чем молекулы азота (0,41×0,30 нм) [15].

Принципиальная схема адсорбционной установки, работающей в режиме PSA представлена на рис. 1.5 (для адсорберов, заполненных цеолитом СаА).

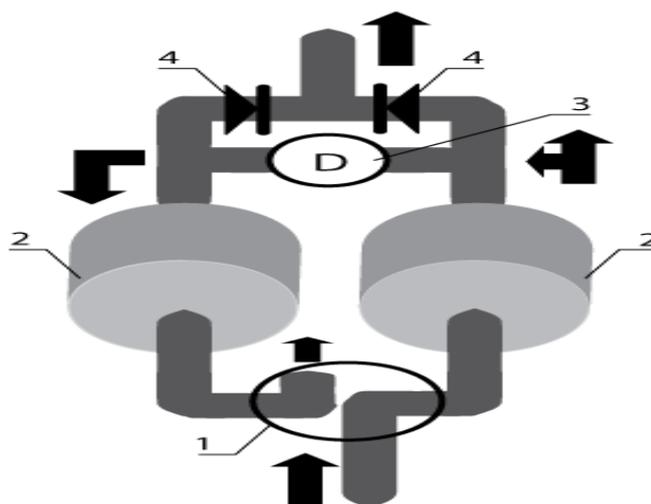


Рис. 1.5. Принципиальная схема адсорбционной установки, работающей в режиме PSA [15]: 1 – электро- или пневмоуправляемые клапаны; 2 – адсорберы; 3 - дросселирующий клапан; 4 - обратные клапаны.

Воздух при повышенном давлении (3 - 8 атм.) подается в правый адсорбер, работающий в режиме адсорбции, где преимущественно происходит адсорбция азота и выходящий из слоя поток обогащается кислородом (до 50- 70 %). Часть обогащенного кислородом воздуха пропускается через дроссель 3, где давление снижается до ~ 1 атм и используется для регенерации левого адсорбера. Регенерация проводится при условии $P_a > P_d$ противотоком без дополнительного подвода тепла. Выделяющийся десорбат, обогащенный азотом, в такой схеме обычно не используют. Переключение адсорберов с помощью автоматических электро или пневмоуправляемых клапанов 1 переводит правый адсорбер в режим десорбции, а левый – в режим адсорбции.

Главное преимущество метода PSA перед традиционными термическими методами регенерации адсорбентов (методы TSA – temperature swing adsorption, когда $T_a < T_d$) – устранение стадий нагрева и охлаждения адсорберов, требующих больших затрат времени и энергии. Стадии повышения и уменьшения давления в адсорбере осуществляются быстро, что позволяет резко сократить суммарную

продолжительность цикла. Количество адсорбента m , которое необходимо для обеспечения производительности W (кг/мин) по поглощаемому компоненту, в первом приближении, связано с динамической активностью a_d (кг/кг адсорбента) и продолжительностью стадии адсорбции τ_a соотношением (1.1):

$$m = W \tau_a / a_d \quad (1.1)$$

Малые (порядка десятков секунд) значения τ_a позволяют обеспечивать высокую производительность даже при очень малых величинах a_d . Поэтому другая важная отличительная особенность метода PSA – малая длительность цикла сорбция – десорбция, которая лимитируется временем срабатывания клапанов и установления давления в адсорбере [91].

Простейший цикл многоциклового работы адсорбера в режиме PSA состоит из 4 стадий:

- селективной адсорбции при давлении P_a на входе в слой адсорбента;
- снижения давления до P_d ;
- регенерации адсорбента при давлении десорбции $P_d < P_a$;
- поднятия давления от P_d до P_a для осуществления следующего цикла.

Комбинируя число адсорберов и фазы их работы можно оптимизировать режим адсорбционной установки, работающей в режиме PSA, настроить процесс на режим очистки, выделения или полного разделения компонентов газовой смеси.

Принцип PSA уже используется для создания и поддержания контролируемой атмосферы в шлемофонах военных летчиков, как в России, так и в некоторых зарубежных армиях, например США. Однако использование в системах жизнеобеспечения человека, работающих по принципу PSA, адсорбирующих материалов ограничивается только гранулированными адсорбентами на основе различных цеолитов, имеющих в качестве связующего различные глины. Причем не имеется сведений, подтверждающих использование для данных целей новых композиционных сорбционно-активных материалов на основе полимерных матриц и твердых адсорбентов-наполнителей.

Использование адсорбирующих материалов при создании локальных

дыхательных атмосфер в системах жизнеобеспечения человека накладывает на них довольно много ограничений:

- высокая динамическая активность по поглощаемому компоненту газовой фазы на единицу массы;

- высокая кинетика массопереноса сорбата в многочисленных циклах сорбция – десорбция, позволяющая значительно уменьшить массогабаритные параметры изделий;

- стойкость к воздействию механических и гидравлических нагрузок и агрессивных сред;

- возможность изготовления адсорбирующих материалов заданной геометрической формы в виде готовых изделий, способных быть замененными в полевых условиях.

Применяемые в настоящее время в системах жизнеобеспечения человека адсорбирующие материалы имеют ряд недостатков. Например, высокий механический износ при длительной эксплуатации. Зачастую под воздействием перепада температур, гидравлических нагрузок, воздействия сорбируемой и десорбируемой в циклах воды и других явлений происходит разрушение гранул сорбента и образование большого количества мелкодисперсной фракции (пыли). Это приводит не только к блокировке транспортных пор адсорбента, и как следствие этого, к уменьшению сорбционной емкости адсорбирующего материала и значительному снижению кинетических параметров массопереноса в процессах сорбции – десорбции, но и негативно влияет на очищаемые газы, трубопроводы, клапаны и другие узлы систем СЖО. Кроме того, использование в качестве связующего материала различных глин и других минеральных связующих делает крайне проблематичной изготовление адсорбирующих материалов сложной геометрической конфигурации. А в некоторых случаях, требующих от адсорбирующего материала проявления значительных гибких свойств, это практически невозможно.

Устранить данные недостатки возможно при использовании в качестве

связующего при изготовлении композиционных сорбционно-активных материалов органических полимеров, способных нивелировать деформационные напряжения, вызванные перепадом температур и гидравлическими нагрузками на гранулы адсорбента, обеспечивая сорбирующим материалам неизменность физической формы в многочисленных циклах сорбция - десорбция и за счет развитой вторичной пористой структуры КСАМ обеспечивающих увеличение значений кинетических параметров массопереноса сорбата в циклах сорбция - десорбция. Данная тенденция отчетливо наблюдается в мировой технологии сорбентов на протяжении последних 10 лет^{2,3} [92 - 97], когда в качестве адсорбента - наполнителя используют цеолиты различных марок, силикагели, оксид алюминия и др., в качестве связующего - полиамиды, полисульфоны, полиолефины, полиэтилентерефталат и др., либо их смеси. Данные композиционные сорбционно-активные материалы могут быть сформованы практически в любую геометрическую форму, зачастую обладающую как гибкими, так и эластичными свойствами.

Целью данной работы является разработка технологии получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека и изучение их физико-химических свойств.

² Ферапонтова Л. Л., Гладышев Н. Ф., Путин С. Б. Адсорбент на основе цеолита с использованием в качестве связующего полимеров фторпроизводных этилена // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 4. С. 215-222.

³ Ферапонтова Л. Л., Гладышев Н. Ф., Путин С. Б. Получение композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолитов и органической матрицы / Труды Международной конференции "Восьмые петряновские чтения". М.: РАН. 2011. С.128-139.

Для достижения указанной цели поставлены и решены следующие задачи:

- обоснование применения КСАМ на основе цеолита и фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека;
- разработка методологии направленного синтеза КСАМ различной геометрической конфигурации для эксплуатации в системах СЖО;
- проведение комплексного исследования физико-химических свойств полученных материалов;
- проведение исследований в направлении прогнозирования состава – свойства получаемых материалов;
- разработка и введение в эксплуатацию в ОАО «Корпорация «Росхимзащита» пилотной установки получения КСАМ.

2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1 Характеристики исходных компонентов для изготовления композиционных сорбционно-активных материалов

2.1.1 Обоснование выбора комбинации адсорбент-наполнитель/полимерная матрица

Как отмечалось в аналитическом обзоре, композиционные сорбционно-активные материалы относятся к материалам матричного строения, так как они обычно состоят из пластичной основы – матрицы и включения – наполнителей, доступных для смешения и последующего формования. Матрица выполняет роль связующего компонента материала, определяющего его прочность и пластичность как единого целого при воздействии механических, гидравлических и других нагрузок. В случае КСАМ роль наполнителей выполняют сорбционно-активные материалы. Их состав, структура, дисперсность содержание в композиции не только определяют адсорбционные свойства композиционных сорбционно-активных материалов, но и влияют на прочность и жесткость адсорбирующего материала в целом.

Основной задачей при создании любого формованного адсорбента является подбор комбинации адсорбент-связующее и оптимальных технологических приемов формования, которые позволили бы получить формованный продукт, удовлетворяющий перечисленным выше требованиям.

Выбор полимерной матрицы обусловлен следующими критериями.

Во - первых, на используемые в системах жизнеобеспечения (СЖО) адсорбирующие материалы накладывается ряд ограничений: токсикологическая безопасность для организма человека и соответствие действующим санитарно-гигиеническим нормам в условиях их эксплуатации, устойчивость к широкому спектру внешних воздействий химической и биологической природы, достаточно

высокую устойчивостью к термическому воздействию, что позволяет осуществлять многоцикличную продолжительную эксплуатацию адсорбирующего материала.

Следует отметить, что довольно часто при длительной эксплуатации адсорбирующих материалов в системах СЖО под воздействием перепада температур, гидравлических нагрузок, воздействия сорбируемых и десорбируемых в циклах веществ и других явлений происходит разрушение адсорбирующих материалов и образование мелкодисперсной фракции (пыли). Это приводит не только к блокировке транспортных пор адсорбента, и, как следствие этого, к уменьшению динамической активности адсорбента по поглощаемому компоненту газовой фазы на единицу массы и значительному снижению кинетических параметров массопереноса в процессах сорбции – десорбции, но и отрицательно влияет на очищаемые газы, трубопроводы, клапана и другие узлы адсорбционных установок. Пылеобразование особенно негативно влияет на процессы очистки и разделения газовой смеси с использованием методов PSA и TSA, где необходима высокая кинетика процессов массопереноса сорбатов на протяжении большого количества циклов сорбция - десорбция, причем количество циклов может достигать до 150 в минуту [98 - 100]. Существенно уменьшить процесс пылеобразования в ходе эксплуатации адсорбента возможно при использовании в качестве связующего органических полимеров, обладающих высоким значением модуля Юнга и способных нивелировать деформационные напряжения, вызванные перепадом температур, аэродинамическими и гидравлическими нагрузками на гранулы адсорбента^{4,5} [25].

⁴ Ферапонтова Л. Л., Гладышев Н. Ф., Путин С. Б. Выбор оптимальных условий получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Химическая технология. 2012. Т. 13. № 1. С. 11-17.

⁵ Ферапонтова Л. Л., Гладышев Н. Ф., Ферапонтов Ю. А., Родаев В. В., Абакаров А. Р. Эксплуатационные характеристики газопоглощающего материала на основе цеолита и фторпроизводного этилена. // Вестник ТГУ. Тамбов. 2012. Т. 17. Вып. 2. С. 700-702.

Кроме того, крайне желательно, чтобы адсорбирующие материалы для систем жизнеобеспечения человека в экстремальных ситуациях обладали довольно высоким модулем упругости при изгибе, что позволяет создавать элементы изделия, готовые непосредственно к эксплуатации в системах СЖО (картриджи, блоки, и др., которые могут быть вставлены в средства защиты даже в полевых условиях, что особенно важно в условиях чрезвычайных ситуаций), в то время, как большинство отечественных средств защиты не имеют данной функции вследствие использования гранулированных сорбентов и хемосорбентов.

Как наиболее отвечающей обозначенным выше критериям, в качестве полимерной матрицы целесообразно использование фторпроизводных этилена $[-CF_2 - CF_2 -]_n$ (фторопласты) [101].

К адсорбенту-наполнителю для изготовления композиционных сорбционно-активных материалов для систем СЖО так же предъявляется довольно широкий спектр требований.

Во - первых, токсикологическая безопасность для организма человека и соответствие действующим санитарно-гигиеническим нормам в условиях их эксплуатации. Во - вторых, устойчивость к широкому спектру внешних воздействий химической и биологической природы (в последнее время в специальной литературе появляются сообщения о разработке так называемых «прожигателей углей» - веществ, способных разрушать активные угли и другие адсорбирующие материалы, широко используемые в фильтрующих средствах защиты органов дыхания человека [90]). В - третьих, полученные композиционные сорбционно-активные материалы должны иметь сорбционную емкость по воде на единицу массы не менее 160 мг/г и обеспечивать осушку регенерируемого воздуха до содержания водяного пара не менее минус 40°C по точке росы. Кроме того, для обеспечения конкурентоспособности систем СЖО на внутреннем и внешнем рынке присутствует необходимость использования максимально доступного и недорогого сырья отечественного производства. Поэтому в качестве адсорбентов-наполнителей при разработке технологии

изготовления КСАМ были выбраны кристаллические цеолиты и силикагели различных марок.

Третьим исходным компонентом при синтезе композиционных сорбционно-активных материалов является реологическая добавка, необходимая для улучшения пластичности системы полимерная матрица/адсорбент-наполнитель на стадии формования сырого изделия. Из литературных данных [102 - 104] известно множество веществ, способных выступать в этом качестве: пчелиный воск, этилен – виниловый спирт, полиолефингликоли и др. Однако после стадии формования зачастую возникает довольно сложная технологическая проблема – удаление реологической добавки из формованного адсорбирующего материала. Для этих целей наиболее часто используют либо термическую обработку, либо экстракцию растворителем, либо их комбинацию. При этом реологическая добавка вместе с экстрагирующими агентами часто удаляются из производственного цикла, что негативно влияет не только на себестоимость адсорбирующего материала, но и на окружающую среду.

При разработке композиционных сорбционно-активных материалов для систем СЖО в качестве реологической добавки использовался растворитель, выбранный из ряда кетонов: метилэтилкетон, диметилкетон (ацетон). Причем использование последнего предпочтительно исходя из критерия «цена - качество». Использование в качестве реологической добавки ацетона обеспечивает ряд преимуществ при синтезе КСАМ. Хорошо известен факт, что для реализации высоких значений емкостных и кинетических характеристик разрабатываемых адсорбирующих материалов последние должны обладать развитой структурой вторичных пор, формируемой, как правило, на стадии сушки адсорбирующих материалов после стадии формования [25, 77, 105, 106]. В предложенной технологии растворитель выступает не только в качестве пластификатора в процессе формования сырого изделия, но и в качестве порообразователя на стадии ее удаления, обеспечивая получаемым КСАМ довольно разветвленную структуру транспортных пор. При этом пленка

полимерной матрицы из фторопласта на поверхности частиц адсорбента – наполнителя не обладает сплошностью, что обеспечивает свободный доступ молекул адсорбата в объем композиционных сорбционно-активных материалов не вызывая при этом большого диффузионного сопротивления⁶ [97], о чем будет сказано ниже.

2.1.2 Характеристики исходных веществ для синтеза композиционных сорбционно-активных материалов

В качестве исходных веществ для изготовления композиционных сорбционно-активных материалов были использованы следующие реагенты:

- цеолит кристаллический NaX для изготовления цеолитных адсорбентов СТО 05766575-2009;
- порошок фторопласта-42 марки «Ф-42В» ГОСТ 25428-82;
- ацетон марки квалификации «чда» ГОСТ 2603-79;

В качестве растворителя возможно так же использование метилэтилкетона^{3,4} [97].

Особо отметим, что все перечисленные реагенты являются продуктами основного синтеза предприятий Российской Федерации. Данные продукты выпускаются крупнотоннажно большим числом химических комбинатов и имеют невысокую стоимость, т. е. отсутствует проблема экспортной зависимости разрабатываемой технологии при ее реализации в промышленном масштабе, что чрезвычайно важно для обеспечения оборонно-промышленного комплекса РФ системами жизнеобеспечения человека в условиях воздействия поражающих факторов химической и биологической природы.

⁶ Ферапонтова Л.Л., Гладышев Н. Ф., Ферапонтов Ю. А., Пугин С. Б., Родаев В. В., Головин Ю. И. Изучение физико-химических свойств композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и полимеров фторпроизводных этилена // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. Вып. 3, С. 470-476.

2.1.2.1 Цеолиты типа X

Цеолиты типа X имеют в дегидратированном виде состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$. Мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ может изменяться от 2,2 до 3,3. Каждая большая полость имеет четыре входа, образованных 12-членными кислородными кольцами диаметром 8 - 9 Å. Вследствие этого структура цеолитов такого типа более открыта и доступна для поглощаемых молекул.

Объем большой адсорбционной полости цеолита NaX равен 822 \AA^3 , малые полости имеют объем 150 \AA^3 . Комплексы больших и малых полостей составляют элементарные ячейки. В каждой элементарной ячейке цеолита NaX содержится по 8 больших и 8 малых полостей. Элементарная ячейка содержит 192 иона алюминия и кремния, а также 384 иона кислорода; ее объем равен 7776 \AA^3 . Она может вмещать до 256 молекул воды. Малые полости цеолитов типа X доступны для молекул азота и других газов. Поэтому предельный адсорбционный объем кристаллита типа X, вычисленный из адсорбционных измерений, близок к рассчитанному на основе геометрических размеров элементарных ячеек, т.е. для NaX составляет $0,356 \text{ см}^3/\text{г}$. Этим объясняется большая адсорбционная способность цеолитов типа X, достигаемая при относительно высоких степенях заполнения [107].

В данной работе использовали цеолит кристаллический (кристаллит) NaX для изготовления цеолитных адсорбентов [108], изготовленный на ОАО «Салаватнефтеоргсинтезе».

Основные характеристики данного цеолита приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Основные характеристики цеолита кристаллического NaX

Наименование показателя	Цеолит кристаллический NaX
Внешний вид	Кристаллический порошок от белого до светло розового цвета без посторонних примесей
Статическая активность по парам воды, %, не менее	24
Статическая активность по парам бензола, %, не менее	24
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	45

Перед использованием кристаллит NaX высушивали слоем не более 40 мм в сушильном шкафу при температуре $(80 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 48 ч с момента достижения температуры. Затем высушенный кристаллит NaX размалывали на шаровой мельнице в течение 1 ч, затем протирали на сите (при наличии в нем твердых комков и агрегатов) и подавали на начальную стадию приготовления композиционных сорбционно-активных материалов.

2.1.2.2 Фторопласт-42

В качестве органического связующего были выбраны полимеры фторпроизводных этилена $[-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -]_n$ (фторопласты), а именно фторопласт - 42.

Фторопласт-42 [109, 110] представляет собой сополимер тетрафторэтилена $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ с винилиденфторидом $(\text{CH}_2=\text{CF}_2)$. Фторопласт обладает высокой прочностью и химической стойкостью, антифрикционными свойствами, стойкостью к световому старению. Растворяется в кетонах и сложных эфирах. Предложенный фторопласт предназначен для изготовления волокна из раствора, прессованных и литевых изделий, лаковых покрытий и пленок, стойких к агрессивным средам, работающих при температуре от минус 60 до плюс 120°C [111].

В данной работе использовался порошок фторопласта марки Ф-42В. Основные характеристики порошка фторопласта данной марки по [111]:

- внешний вид – порошок белого цвета;
- массовая доля влаги - не более 0,04 %;
- инкремент вязкости раствора в ацетоне – 0,65 – 0,80;
- внешний вид 14 %-ного раствора в ацетоне по структуре – соответствует образцу, утвержденному [111] в соответствующем порядке;
- условная вязкость 14 %-ного раствора в ацетоне – 30 – 100 с;
- термостабильность (потеря массы) – не более 0,3 %;
- прочность при разрыве – не менее 43 (439) МПа ($\text{кгс}/\text{см}^2$);

- относительное удлинение при разрыве – не менее 420 %;
- количество гелеобразных частиц – не более 19 шт.

Фторопласт-42 не горюч, кислородный индекс [112] составляет 60 - 70 %, невзрывоопасен – нечувствителен к удару и трению, не оказывает вредного действия на организм человека при непосредственном контакте в условиях эксплуатации.

При нагревании фторопласта-42 до 200°C и выше возможно выделение летучих продуктов, содержащих фтористый водород, оксид углерода, винилиденфторид. Интенсивное разложение фторопласта-42 начинается при температуре выше 360°C.

Предельно допустимая концентрация токсичных продуктов в воздухе рабочей зоны производственных помещений приведена в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Предельно допустимая концентрация токсичных продуктов в воздухе рабочей зоны производственных помещений

Наименование вещества	Предельно-допустимая концентрация, мг/м ³	Класс опасности
Фтористый водород	0,005	1
Аэрозоль фторопласта	10	3
Оксид углерода	20	4
Винилиденфторид	500	4

Фторопласт-42 обладает повышенной атмосферостойкостью, стоек к бактериям, при 20-100°C – к воздействию кислот любой концентрации, окислителям (перекись водорода), органическим растворителям, кроме кетонов и сложных эфиров, в которых растворяется.

Фторопласт-42 подвергается любому виду механической обработки.

2.2 Обоснование выбора методик изготовления композиционных сорбционно-активных материалов

Как хорошо известно из литературных источников [15, 25, 77], для решения конкретной практической задачи с использованием адсорбирующих материалов важное значение имеет форма адсорбирующего материала, обуславливаемая конструкцией изделия, в которой данный адсорбирующий материал используется. Применение адсорбирующих материалов в системах жизнеобеспечения человека допускает их эксплуатацию в виде различных геометрических конфигураций: гранул, блоков, листов и др. (например, при использовании адсорбирующих материалов для осушки воздуха в спускаемых аппаратах космических кораблей используются листы с максимальной площадью, при концентрировании кислорода из окружающей среды для летчиков применяются установки с гранулированными адсорбентами). Поэтому в настоящей работе будут предложены различные методики изготовления композиционных сорбционно-активных материалов, позволяющие получать адсорбирующие материалы различной геометрической конфигурации^{2,3} [97].

2.2.1 Методика изготовления листовых композиционных сорбционно-активных материалов

В качестве исходных адсорбентов - наполнителей были выбраны кристаллит, в качестве полимерной матрицы использовался фторопласт марки Ф-42В, в качестве растворителя - ацетон. Принципиальная технологическая схема изготовления гибких композиционных сорбционно-активных материалов представлена на рис. 2.1.

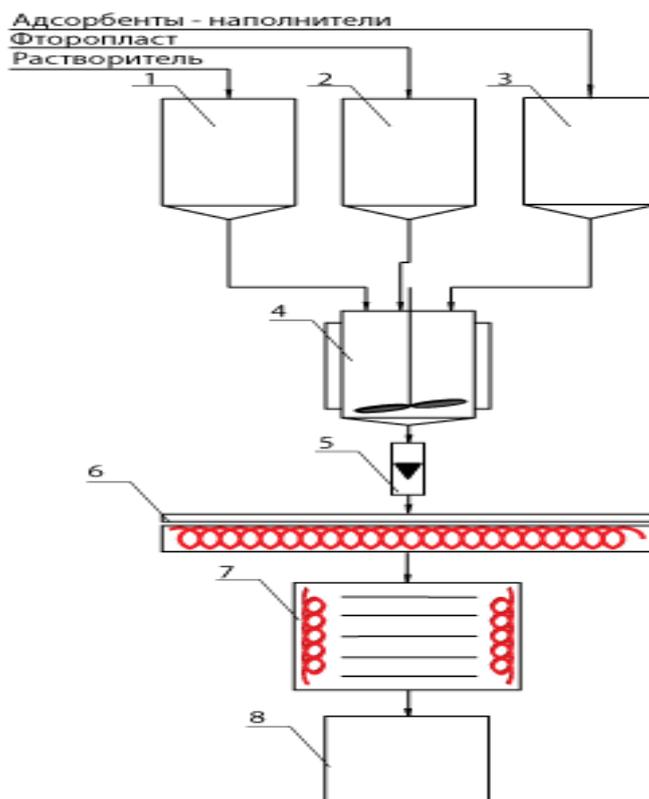


Рис. 2.1. Технологическая схема изготовления листовых композиционных сорбционно-активных материалов: 1, 2, 3 - секторные питатели для подачи растворителя, фторопласта и адсорбентов-наполнителей соответственно; 4 - закрытый реактор; 5 - перистальтический насос; 6 - стеклянная подложка; 7 – вакуумно-сушильный шкаф; 8 - контейнер для сбора готового продукта.

Процесс изготовления листовых композиционных сорбционно-активных материалов осуществляли следующим образом [97]. Вначале готовили сухую смесевую композицию, для чего порошкообразный адсорбент-наполнитель смешивали в закрытом реакторе 4, снабженном мешалкой, с фторопластом. Массовое соотношение адсорбент-наполнитель/полимер составляло $75 \div 90 / 25 \div 10$ соответственно. Подачу адсорбента и фторопласта осуществляли с помощью секторных питателей 3 и 2, соответственно. К полученной твердой смеси из секторного питателя 1 добавляли растворитель в количестве, необходимом для полного растворения полимерной матрицы и получения однородной суспензии.

Количество растворителя выбирали исходя из пропорции 20-40 мл ацетона на 1 г фторопласта, что связано с необходимостью получения суспензии с заданными значениями плотности и вязкости для дальнейшего формования листовых КСАМ.

Полученную суспензию адсорбента и связующего в растворителе из реактора 4 с помощью перистальтического насоса 5 перекачивали и равномерно распределяли по стеклянной подложке 6. Количество суспензии, необходимой на 10 см² подложки, находится в пределах от 1,5 до 2,5 мл.

Для лучшего испарения растворителя и отделения готовых листовых материалов от стеклянной подложки 6 последнюю перед использованием смазывали тонким слоем медицинского вазелина [113] и осуществляли ее подогрев до температуры 40-50°C. При необходимости готовый листовой КСАМ можно немного смочить водой, а затем осуществлять его отделение от поверхности подложки. Для лучшего испарения растворителя с поверхности материала и для уменьшения времени сушки целесообразно получение материала проводить в токе газа, например воздуха.

Затем листовые КСАМ подвергали термообработке в вакуумно-сушильном шкафу 7 при остаточном давлении 1 кПа и температуре 100-110°C в течение 2 часов, затем при 140 - 160°C в течение 2-3 часов для полного удаления растворителя и воды из пор сорбирующего материала. Готовый композиционный сорбционно-активный материал накапливался в контейнер 8.

Толщина полученных листовых композиционных сорбционно-активных материалов находилась в диапазоне 0,2-0,4 мм, что определялось количеством суспензии на 1 единицу площади подложки.

Необходимо отметить, что полученные листовые КСАМ, представляют собой тонкие пористые эластичные листы, имеющие однородную структуру, из которых вырезаются фигуры различной геометрической конфигурации, определяемой условиями дальнейшей эксплуатации полученных материалов.

2.2.2 Методика изготовления пористых листовых композиционных сорбционно-активных материалов

В качестве исходных адсорбентов-наполнителей были выбраны кристаллит, в качестве полимерной матрицы - фторопласт марки «Ф-42В», в качестве растворителя - ацетон. Принципиальная технологическая схема изготовления пористых листовых композиционных сорбционно-активных материалов представлена на рис. 2.2.

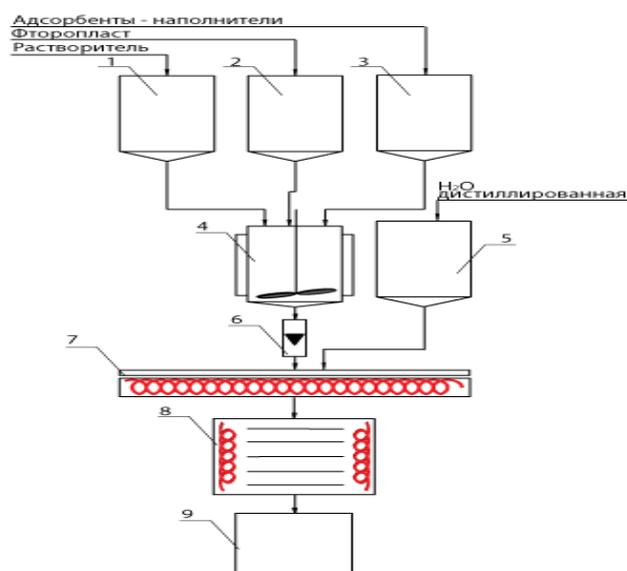


Рис. 2.2. Технологическая схема изготовления пористых листовых композиционных сорбционно-активных материалов: 1, 2, 3 - секторные питатели для подачи растворителя, фторопласта и адсорбентов-наполнителей соответственно; 4 - закрытый реактор; 5 - дозатор для подачи воды; 6 - перистальтический насос; 7 - стеклянная подложка; 8 – вакуумно-сушильный шкаф; 9 - контейнер для сбора готового продукта.

Процесс изготовления пористых листовых КСАМ осуществляли следующим образом⁷.

⁷ Способ получения гибких композиционных сорбционно – активных материалов: пат. 2543167 Рос. Федерация. № 2013102823/05; заявл. 22.01.2013, опубл. 27.07.2014, Бюл. № 21. 14 с.

Вначале готовили сухую смесевую композицию, для чего порошкообразный адсорбент – наполнитель смешивали в сухом виде в закрытом реакторе 4, снабженным мешалкой, с фторопластом. Подачу адсорбентов и фторопласта осуществляли с помощью секторных питателей 3 и 2 соответственно. Массовое соотношение адсорбент-наполнитель/полимер составляло $75 \div 90 / 25 \div 10$, соответственно. К полученной твердой смеси из секторного питателя 1 добавляли растворитель в количестве, необходимом для полного растворения связующего и изготовления однородной суспензии. Количество растворителя выбирали исходя из пропорции 20-40 мл ацетона на 1 г фторопласта. Полученную суспензию адсорбента и связующего в растворителе из реактора 4 с помощью перистальтического насоса 5 перекачивали и равномерно распределяли по стеклянной подложке 6. Количество суспензии, необходимой на 10 см^2 подложки, находится в пределах от 1,5 до 2,5 мл. Затем суспензию обрабатывали дистиллированной водой, подаваемой из дозатора 5 из расчета 5-7 мл воды на 10 см^2 суспензии. В результате этого действия мгновенно образуется пористый листовой КСАМ, который «плавает» на поверхности стеклянной подложки. Для лучшего испарения растворителя возможен подогрев подложки.

При данном способе изготовления композиционных сорбционно-активных материалов происходит интенсивная экстракция растворителя из исходной суспензии в воду, за счет чего происходит формирование разветвленной транспортной пористой структуры получаемого КСАМ.

Затем пористые листовые КСАМ развешивали для стекания избытков воды с их поверхности и термообработывали в вакуумно-сушильном шкафу 8 при остаточном давлении 1 кПа и температуре $100-110^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, затем при $140 - 160^\circ\text{C}$ в течение 2-3 часов для полного удаления растворителя и воды из пор КСАМ. Готовый пористый листовой композиционный сорбционно-активный материал собирался в контейнер 9.

2.2.3 Методика изготовления гранулированных композиционных сорбционно-активных материалов

В качестве исходных адсорбентов-наполнителей были выбраны кристаллит NaX, в качестве полимерной матрицы - фторопласт марки «Ф-42В», в качестве растворителя - ацетон. Принципиальная технологическая схема изготовления гранулированных КСАМ представлена на рис. 2.3.

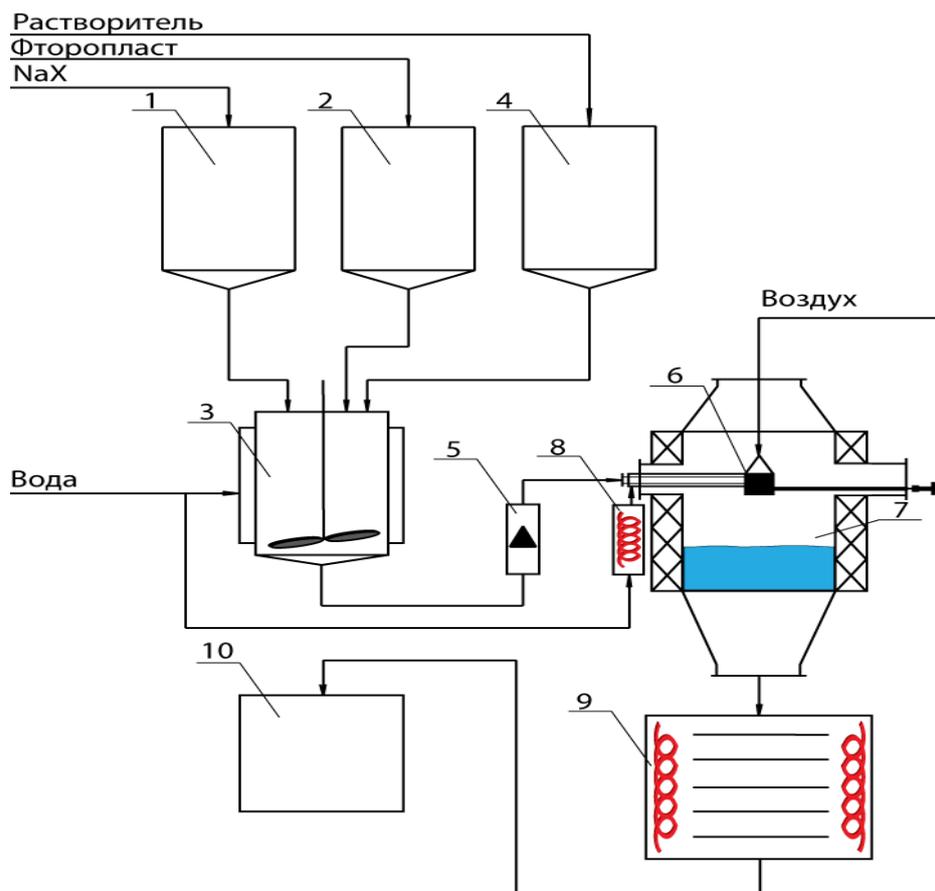


Рис. 2.3. Технологическая схема изготовления гранулированных КСАМ: 1, 2 - секторные питатели для подачи цеолита и фторопласта соответственно; 3 - реактор; 4 - мерник для подачи растворителя; 5 - перистальтический насос; 6 - форсунка; 7 - емкость с водой; 8 - нагреватель; 9 - вакуумно-сушильный шкаф; 10 - контейнер для сбора готового продукта.

Процесс изготовления гранулированных КСАМ осуществляли следующим образом^{3,6}. Вначале готовили сухую смесевую композицию, для чего

порошкообразный кристаллический цеолит NaX дисперсностью 4-6 мкм смешивали в сухом виде в закрытом реакторе 3, снабженным мешалкой, с фторопластом. Подачу цеолита и фторопласта осуществляли с помощью секторных питателей 1 и 2 соответственно. Массовое соотношение адсорбент-наполнитель/полимер составляло $75 \div 25 / 90 \div 10$, соответственно. К полученной твердой смеси из мерника 4 добавляли растворитель в количестве, необходимом для полного растворения связующего и изготовления однородной суспензии. Количество растворителя выбирали исходя из пропорции 15-30 мл ацетона на 1 г фторопласта, что связано с одной стороны, со стремлением минимизировать расход растворителя на единицу конечного продукта, а, с другой стороны, с необходимостью изготовления суспензии с заданными значениями плотности и вязкости, что позволяет без значительных технологических трудностей осуществлять дальнейшее инжекционное формование адсорбента.

Полученную суспензию цеолитового порошка и связующего в растворителе с помощью пневматической форсунки 6 инжектировали в емкость с нагретой водой 7. Транспортировку суспензии из реактора 3 к форсунке 6 осуществляли с помощью перистальтического насоса 5. Температуру воды поддерживали в диапазоне от 50°C до 90°C с помощью регулируемого нагревателя 8. На этой стадии технологического процесса происходит удаление растворителя из исходной суспензии и формование частиц твердого адсорбента. Полученные твердые гранулы формованного адсорбента отделяли от жидкости с помощью сита. Размер гранул формованного адсорбента находился в диапазоне от 1,0 до 4,5 мм в зависимости от типа пневматической форсунки. Затем гранулы адсорбента подвергали термообработке в вакуумно-сушильном шкафу 9 при остаточном давлении 1 кПа и температуре 140 - 180°C в течение 4 - 5 часов для полного удаления растворителя и воды из пор адсорбента. Готовый формованный сорбент собирался в контейнер 10.

Следует особо отметить, что гранулы полученного таким образом адсорбента представляют собой пористые шары достаточно правильной

геометрической формы, способные к эластичной деформации.

2.2.4 Методики изготовления композиционных сорбционно-активных материалов других геометрических форм

Следует особо отметить, что исходная система для формования композиционных сорбционно-активных материалов, представляющая собой суспензию адсорбентов-наполнителей и фторопласта в различных кетонах, позволяет формовать КСАМ достаточно широкого спектра геометрических форм с использованием различных технологических приемов. Для изготовления композиционных сорбционно-активных материалов в виде нитей возможно применение метода электростатического прядения [114 - 116], широко используемого при производстве нетканых фильтрующих материалов (фильтры Петрянова). При этом структура получаемых КСАМ напоминает бусы, где бусины представляют собой частицы адсорбента-наполнителя, а роль нити (толщина порядка 1-3 мкм) – полимерная матрица. Для изготовления композиционных сорбционно-активных материалов в виде газопроницаемого блока возможно использование на стадии удаления растворителя воздействие поля сверхвысокой частоты. Однако рассматриваемые данные методики выходят за рамки диссертационной работы и поэтому нет целесообразности их рассматривать подробно.

2.3 Методы исследований получаемых композиционных сорбционно-активных материалов

Как отмечалось в аналитическом обзоре, композиционные сорбционно-активные материалы относятся к материалам матричного строения, так как они обычно состоят из пластичной основы – матрицы и включения – наполнителей, доступных для смешения и последующего формования. Матрица выполняет роль связующего компонента материала, определяющего его прочность и пластичность как единого целого при воздействии механических, гидравлических и других нагрузок. Роль наполнителей выполняют сорбционно-активные материалы

(наряду с ними могут присутствовать добавки, активирующие материал или придающие ему специфические свойства). Их состав, структура, дисперсность содержание в композиции не только определяют адсорбционные свойства КСАМ, но и влияют на прочность и жесткость материала. Поэтому для изготовления композиционных сорбционно-активных материалов с необходимыми для решения конкретных задач характеристиками был использован широкий комплекс физико-химических исследований, позволяющий установить взаимосвязь между технологическими параметрами изготовления КСАМ и их эксплуатационными свойствами.

2.3.1 Морфологические и механические исследования

Морфологические и механические исследования полученных композиционных сорбционно-активных материалов проводили в учебно-инновационном центре «Нанотехнологии и наноматериалы» Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»⁵ [117, 118].

2.3.1.1 Морфологические исследования

В качестве инструментальной базы для проведения морфологических исследований использовался сканирующий электронный микроскоп Neon 40 (фирма Carl Zeiss, Германия), сопряженный с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCAx-act (фирма Oxford Instruments, Великобритания). Основные технические характеристики микроскопа и спектрометра приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Технические характеристики используемого оборудования

Наименование прибора	Технические характеристики
Сканирующий электронный микроскоп Neon 40	1) катод – автоэмиссионный (полевой) Шоттки; 2) диапазон увеличений – 20x - 900 000x; 3) диапазон ускоряющих напряжений – 100 В - 30 000 В; 4) максимальное пространственное разрешение – 1,1 нм.
Спектрометр INCAx-act	1) разрешение – 129 эВ; 2) скорость счета – 1000 – 40 000 импульсов/с; 3) диапазон детектирования химических элементов – от бериллия до урана.

Настройка и калибровка элементов и систем СЭМ⁵ [117, 118] осуществлялась непосредственно перед каждой серией экспериментов при помощи тестового образца (олово на углероде). Энергодисперсионный рентгеновский спектрометр систематически калибровался по реперному образцу кобальта с паспортной чистотой 99,995 %.

Для морфологических исследований использовались образцы КСАМ с линейными размерами ~ 0,5 см × 0,5 см × 0,5 см.

2.3.1.2 Механические испытания композиционных сорбционно-активных материалов

Механические испытания проводились на многофункциональной сервогидравлической испытательной машине MTS 870 Landmark (фирма MTS Systems, США), предназначенной для определения прочности и пластичности материалов. Эксперименты проводились в режиме постоянной скорости деформации, которая во всех испытаниях на сжатие и растяжение равнялась 10 мкм/с. Силовой отклик образцов, возникающий в результате их механической деформации, регистрировался при помощи датчика силы, обладающего относительной погрешностью измерения 0,05 %.

В испытаниях на сжатие приготавливались объемные образцы КСАМ в форме прямоугольного параллелепипеда с аспектным соотношением высоты к ширине (длине) равным 3:1. Во всех испытаниях на растяжение ширина исследуемых образцов составляла ~ 1 см при характерной толщине ~ 0,2 – 0,4 мм.

2.3.2 Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ

Термогравиметрический (ДТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов проводился в неизотермических условиях на исследовательском комплексе TAG – 24 фирмы “Setaram” (Франция). Для изучения термической

устойчивости каждого образца композиционных сорбционно-активных материалов методами термического анализа проводились пять последовательных экспериментов. Исследовались образцы массой 20 - 80 мг и дисперсностью 4 - 6 мкм (кристаллит NaX), что обеспечивает равномерность прогрева навески в ходе эксперимента и исключает наличие на термограммах эффектов, отвечающих переходу из неравновесного состояния в равновесное и способных повлиять на корректность полученных результатов [141 - 145]. Исследования проводились на воздухе при атмосферном давлении в температурном интервале от 20 до 400°C. Выбор условий проведения термического анализа обусловлен тем, что именно при данных условиях происходит термическая регенерация адсорбентов на основе цеолита [90, 111 – 118, 145]. Температуру регистрировали с точностью до 0,01°C, изменения массы образцов фиксировали с точностью до 0,01 мг. Изучаемые образцы помещались в корундовый тигель, химически инертный по отношению к изучаемым образцам. Для измерения температуры служила платино-родиевая термопара, помещенная в объем изучаемого образца и проградуированная по общепринятым реперным точкам. Исследования проводились со скоростью нагрева 5 - 10 градусов в минуту. Указанная скорость нагрева обеспечивает постоянство температур по всему объему изучаемых образцов при проведении эксперимента. При скорости нагрева образцов меньше 5 град/мин и выше 12 град/мин наблюдается существенное отклонение кривой изменения температуры T от прямой линии, приводящее к значительной погрешности при проведении расчетов кинетических параметров изучаемого процесса. Данный экспериментальный факт объясняется нарушением равенства температур внешних и внутренних слоев навески изучаемых образцов, вызванного недостаточной теплопроводностью материалов⁸ [119, 127 - 131].

⁸ Ферапонтова Л. Л., Грунский В. Н., Харитонов Н. И., Семенов Г. М. Исследование теплопроводности композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Химическая промышленность сегодня, 2016, № 8. С. 9-12.

2.3.2.1 Определение кинетических параметров процесса десорбции водяного пара КСАМ

Определение основных кинетических параметров процесса десорбции водяного пара полученными КСАМ осуществляли на основании обработки результатов исследований методами термогравиметрического и дифференциального термического анализа, зарегистрированных в неизотермических условиях, по специально разработанной оригинальной методике, которая подробно будет изложена в п. 3.1.4.

2.3.3 Определение изотермы сорбции паров воды композиционными сорбционно-активными материалами

Сущность метода заключается в определении привеса активной навески после выдерживания в эксикаторе с той или иной влажностью. Эксикаторный метод основан на том, что с помощью растворов некоторых солей можно поддерживать в эксикаторе определенную влажность. По справочным данным готовили несколько эксикаторов с различной влажностью, используя насыщенные растворы хлорида цинка, ацетата калия, карбоната калия, бромида натрия, хлорида натрия и сульфата меди.

Образцы композиционных сорбционно-активных материалов массой ~ 0,1 г подвергали термообработке в вакуумно-сушильном шкафу при остаточном давлении 1 кПа и температуре 100-110°C в течение 2 часов, затем при 140 - 160 °C в течение 2-3 часов для полного удаления растворителя и воды из пор КСАМ.

Затем адсорбенты горячими выгружали в стаканчики для взвешивания, закрывали крышками и охлаждали до комнатной температуры. Массу пустых стаканчиков для взвешивания с крышками определяли предварительно с точностью $\pm 0,0001$ г. После охлаждения стаканчики с крышками и навесками сорбентов взвешивали с точностью $\pm 0,0001$ г и устанавливали в эксикаторы с определенной влажностью, предварительно сняв крышки. Стаканчики оставляли в эксикаторах до достижения постоянной массы, определяемой периодическим

взвешиванием. Первое взвешивание производили через 24 часа.

Сорбционную активность (a , мг/г) определяли по формуле (2.1)

$$a = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m} \cdot 1000, \quad (2.1)$$

где m – масса пустого стаканчика, г;

m_1 – масса стаканчика с активной навеской, г;

m_2 – масса стаканчика с влажной навеской, г;

1000 – переводной коэффициент.

2.3.4 Изучение кинетики сорбции паров воды композиционными сорбционно-активными материалами в статических условиях

Сущность метода заключается в определении изменения массы навески КСАМ во времени за счет сорбции паров воды.

Активную навеску испытуемого адсорбирующего материала массой $\sim 0,1$ г помещали в эксикаторы с относительной влажностью 10, 20, 44, 60, 75 и 98 % при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Периодически навеску взвешивали на аналитических весах. Количество адсорбированного вещества (a , мг/г) за фиксированный промежуток времени определяли по формуле (2.2)

$$a = \frac{(m_i - m) \cdot 1000}{m}, \quad (2.2)$$

где m_i – масса навески за фиксированный промежуток времени, г;

i – время от начала опыта, мин;

m – масса исходной навески, г;

1000 – переводной коэффициент.

На основании полученных экспериментальных данных строили кинетические кривые поглощения паров воды образцами композиционных сорбционно-активных материалов при различных условиях.

2.3.5 Определение динамической активности композиционных сорбционно-активных материалов по парам воды и глубины осушки воздуха по точке росы

Метод заключается в определении глубины осушки воздуха композиционным сорбционно-активным материалом в динамических условиях и определения динамической активности полученных материалов.

Схема станда для исследований композиционных сорбционно-активных материалов в динамических условиях по парам воды приведен на рис. 2.4.

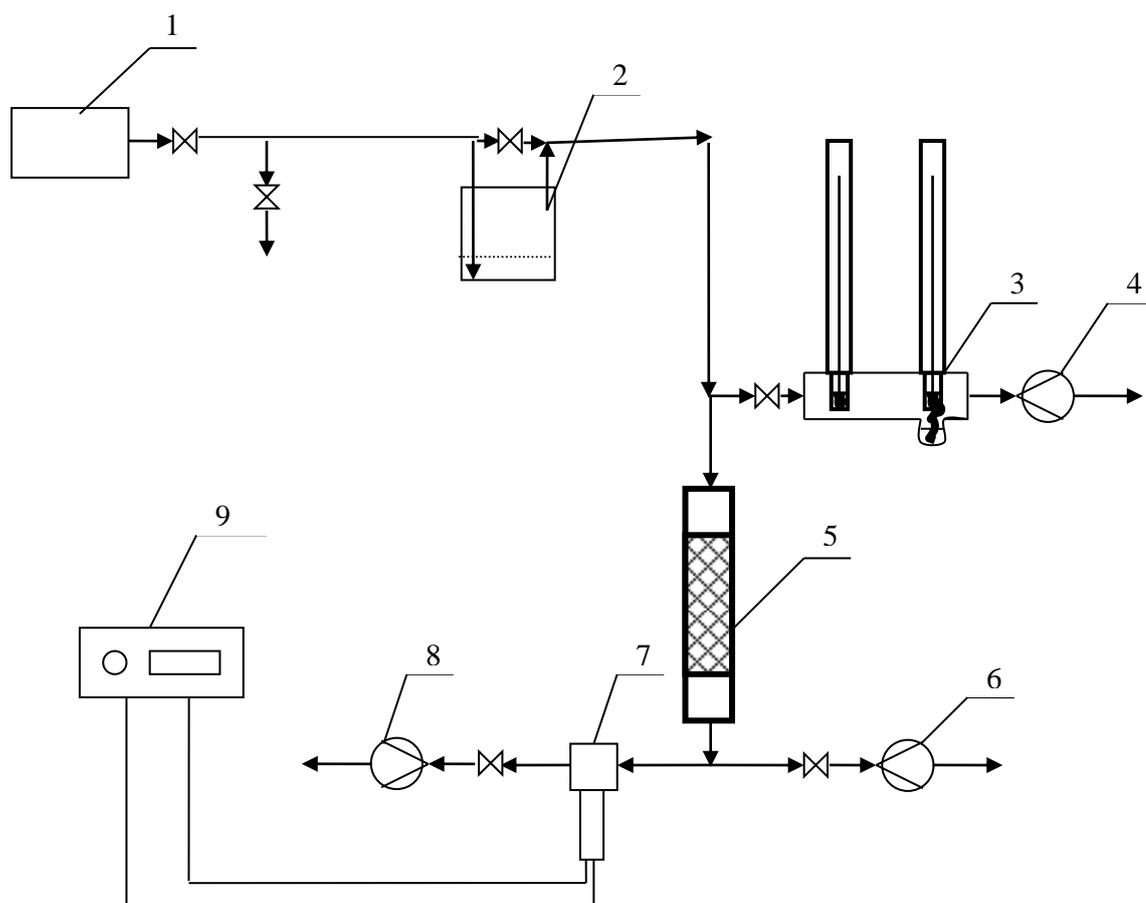


Рис. 2.4. Установка определения динамической активности по парам воды композиционных сорбционно-активных материалов: 1 - источник воздуха, 4, 6 и 8 - ротаметр, 2 - склянка Дрекслея, 3 - психрометр, 5 - трубка динамическая, 7 - датчик измерителя влажности газов ИВГ-МКС, 9 - измеритель влажности газов ИВГ-МКС.

Испытания проводили при следующих условиях:

- удельная скорость паровоздушной смеси $(1,2 \pm 0,02)$ $\text{дм}^3/\text{мин} \cdot \text{см}^2$;
- концентрация влаги от 5 до 8 $\text{мг}/\text{дм}^3$;
- температура паровоздушной смеси (20 ± 5) $^{\circ}\text{C}$.

При определении динамической активности гранулированных композиционных сорбционно-активных материалов, полученных согласно описанной в п. 2.2.3 методике, образцы просто помещали в динамическую трубку. При определении динамической активности листовых композиционных сорбционно-активных материалов, полученных согласно описанным в п. 2.2.1 и 2.2.2 методиках, поступали следующим образом. Перед проведением испытаний из стекlobумаги БмД-К вырезают лист длиной (400 ± 10) мм и шириной (280 ± 10) мм. Непосредственно перед проведением испытаний лист из стекlobумаги БмД-К накладывают на целый лист КСАМ и наматывают на металлический или стеклянный стержень. Свернутый в рулон лист КСАМ со стекlobумагой БмД-К помещают в динамическую трубку 5. Для уменьшения проскока воздуха по центру шариком из стекlobумаги БмД-К закрывают центр с обеих сторон.

Динамическую трубку 5 с образцами композиционных сорбционно-активных материалов помещают в вакуумный шкаф и сушат при температуре $(100 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ и остаточном давлении 1 кПа $(0,01 \text{ кгс}/\text{см}^2)$ не менее 2 ч, затем повышают температуру до $(140 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ при остаточном давлении 1 кПа $(0,01 \text{ кгс}/\text{см}^2)$ и досушивают при этой температуре не менее 2 ч для удаления влаги.

По истечении указанного времени динамическую трубку 5 с КСАМ вынимают из вакуумного шкафа, закрывают пробками входное и выходное отверстия и дают остыть до комнатной температуры.

Перед испытанием вынимают пробки из входного и выходного отверстия динамической трубки 5 и подсоединяют ее к установке.

Воздух от источника воздуха 1, склянку Дрекслея 2, наполовину

заполненную водой, поступает в динамическую трубку 5. Расход воздуха через динамическую трубку 5 устанавливается с помощью ротаметра 6 в пределах $(7,0 \pm 0,1)$ дм³/мин. С помощью ротаметра 4 устанавливают расход воздуха через психрометр 3 в пределах $(7,5 \pm 0,5)$ дм³/мин (для психрометра с внутренним диаметром 17 – 18 мм). С помощью ротаметра 8 устанавливают расход воздуха через датчик измерителя влажности газов ИВГ-1 МК-С 7 в пределах $(1,0 \pm 0,1)$ дм³/мин. За поглощением влаги из воздуха следят по показаниям измерителя влажности газов ИВГ-1 МК-С 9 в режиме замера глубины осушки воздуха по точке росы в градусах Цельсия.

Момент поступления воздуха от источника 1 в динамическую трубку 5 считают временем начала испытаний. Запись показаний ведут каждую минуту. При достижении температуры точки росы выше минус 75°С испытания прекращают. Динамическую трубку 5 отсоединяют от установки, закрывают пробками отверстия.

Динамическую активность (a , %) определяли по изменению массы динамической трубки с КСАМ после испытаний по формуле (2.3)

$$a = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

где m – масса пустой динамической трубки, г;

m_1 – масса динамической трубки с КСАМ до испытаний, г;

m_2 – масса динамической трубки с КСАМ после испытаний, г.

2.3.6 Анализ выделения газообразных примесей образцами композиционных сорбционно-активных материалов

Поскольку разрабатываемые композиционные сорбционно-активные материалы предполагается использовать при создании локальных дыхательных атмосфер в системах СЖО, они должны быть нетоксичными и соответствовать действующим санитарно-гигиеническим нормам в условиях эксплуатации. Поэтому был проведен анализ выделения газообразных примесей образцами

композиционных сорбционно-активных материалов при нагревании.

Метод заключается в определении выделения газообразных примесей при термообработке образца. Испытания проводили на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором и программным обеспечением «Хроматэк Аналитик» [122].

Оценка газовой смеси на содержание вредных органических примесей при термообработке образца проводилась последовательно при температурах: 60, 125, 150°C в течение 30 мин в герметично закрытой колбе емкостью 1 л.

Идентификация примесей проводилась по времени удерживания компонентов, входящих в состав калибровочной смеси.

Отбор проб и анализ, а так же расчет концентрации не идентифицированных примесей и углеводов произведен согласно [122].

2.3.7 Изучение пористой структуры композиционных сорбционно-активных материалов

Изучение пористой структуры полученных композиционных сорбционно-активных материалов проводили в учебно-инновационном центре «Нанотехнологии и наноматериалы» Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Гамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»⁵ [117, 118].

Измерение изотерм адсорбции-десорбции паров азота при температуре жидкого азота (-195,8 °C) в диапазоне относительных давлений от 0,0025 до 0,995 проводились на измерителе сорбции газов NOVA-1200e фирмы Quantachrome Ins. (США) [123]. Дегазация образцов осуществляли в течение 2 часов при температуре 140°C в условиях вакууммирования.

Регистрация данных и их обработка осуществлялась с использованием программного обеспечения NovaWin V.11.0, поставляемого вместе с прибором, с привлечением модельного уравнения Дубинина - Радужкевича (ДР) [77, 124 - 126] при коэффициенте подобия (аффинности) равном 0,3918 и факультативно в MS

Excel с помощью уравнения ДР при коэффициенте аффинности равном 1 (стандартный пар - азот).

2.3.8 Метод исследования теплопроводности и теплоемкости композиционных сорбционно-активных материалов

При определении теплопроводности композиционных сорбционно-активных материалов была использована оригинальная методика оценки данной величины и специально изготовленная автоматизированная измерительная установка, позволяющая, в отличие от промышленных приборов для определения теплопроводности, проводить измерения данного параметра для образцов, не обладающих практически гладкой поверхностью (к которым относятся практически все адсорбирующие материалы) [132 - 134].

2.3.9 Определение толщины листовых композиционных сорбционно-активных материалов

Толщина гибких сорбирующих материалов определялась с помощью микрометра 0-25 мм [135].

Для определения толщины брали образец любого размера и с помощью микрометра определяли толщину образца. Замер проводили минимум в трех точках образца. За результаты исследований брали среднее арифметическое всех испытаний.

2.3.10 Определение насыпной плотности композиционных сорбционно-активных материалов

Определение насыпной плотности проводят по [136].

При определении насыпной плотности [137] допускается проводить уплотнение слоя адсорбирующего материала вручную, для этого в предварительно взвешенный цилиндр вместимостью 100 см³ порциями в три – четыре приема засыпают адсорбирующим материалом, непрерывно постукивая по

цилиндру палочкой с резиновым наконечником.

Уплотнение проводят до тех пор, пока объем адсорбирующего материала перестанет изменяться.

2.3.11 Оценка ошибок измерения

Погрешности результатов измерений оценивали путем расчета средних значений и определением границ доверительного интервала [138].

Определение измеряемых характеристик КСАМ проводили не менее чем по пяти образцам. Среднее значение определяли по формуле (2.4):

$$x = x_0 + 1/n \sum (x_i - x_0) \quad (2.4)$$

где x_0 – произвольно выбранное значение измеряемой величины, x_i – измеренное значение, n – число измерений.

Средняя погрешность серии измерений равна:

$$\Delta S_x = 1/(n(n-1)) [\sum (x_i - x)^2 - n(x - x_0)^2] \quad (2.5)$$

Для выбранного коэффициента надежности ($\alpha = 0,95$) вычисляли абсолютную погрешность результата измерений:

$$\Delta x = t_\alpha \times \Delta S_x \quad (2.6)$$

где t_α - коэффициент Стьюдента.

Результат представляли в виде

$$x = x \pm \Delta x \quad (2.7)$$

Относительную погрешность оценивали, как

$$\eta_x = (\Delta x/x) \times 100 \% \quad (2.8)$$

Разброс значений измеряемых величин указан на рисунках в соответствии с выбранным масштабом.

3. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

В соответствии с методиками 2.2.1 - 2.2.4 был получен ряд композиционных сорбционно-активных материалов при различных технологических параметрах (соотношение адсорбент-наполнитель/полимерная матрица; полимерная матрица/растворитель; дисперсность адсорбента-наполнителя; температура сушки, природа растворителя и др.). Технологические параметры изготовления гранулированных КСАМ и состав конечного продукта представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Технологические параметры изготовления гранулированных КСАМ.

Номер образца	Соотношение исходных компонентов, % масс		Количество растворителя на 1 г связующего, мл	Температура воды, °С	Температура в вакуум-сушильном шкафу, °С	Длительность вакуумирования гранул формованного КСАМ, час
1	75	25	25	50	140	5
2	78	22	15	55	150	5
3	80	20	30	65	160	4
4	84	16	20	75	160	4
5	85	15	24	90	160	4
6	86	14	24	70	160	4
7	87	13	22	85	160	4
8	90	10	21	80	160	4

Примечание: При содержании связующего менее 14 % при формовании гранул адсорбента наблюдается вымывание исходного кристаллита NaX из целевого продукта.

Технологические параметры изготовления листовых КСАМ и состав конечного продукта представлены в таблице 3.2.

Технологические параметры изготовления листовых КСАМ.

Номер образца	Соотношение исходных компонентов, % масс		Количество растворителя на 1 г связующего, мл	Температура подложки, °С	Температура в вакуум-сушильном шкафу, °С	Длительность вакуумирования листового КСАМ, час
1	75	25	25	50	140	5
2	78	22	15	55	150	5
3	80	20	30	65	160	4
4	84	16	20	75	160	4
5	85	15	24	90	160	4
6	86	14	24	70	160	4
7	87	13	22	85	160	4
8	90	10	21	80	160	4

Все полученные композиционные сорбционно-активные материалы были исследованы в тождественных условиях методами физико-химического анализа с целью оценки влияния параметров химико-технологического процесса на основные эксплуатационные характеристики КСАМ.

3.1 Исследования физико-химических свойств полученных композиционных сорбционно-активных материалов

Исследования свойств полученных композиционных сорбционно-активных материалов физико-химическими методами анализа проводили по методикам (см. Главу 2).

3.1.1 Анализ выделения газообразных примесей образцами композиционных сорбционно-активных материалов

Как отмечалось в аналитическом обзоре, адсорбирующие материалы, используемые при создании локальных дыхательных атмосфер в системах жизнеобеспечения человека в экстремальных ситуациях должны быть нетоксичными и соответствующими действующим санитарно-гигиеническим нормам. Поэтому методом газовой хроматографии (см. п. 2.3.6) был оценен состав

газовой смеси, выделяемой при термообработке полученных образцов.

Для проведения анализа использовались образцы различных композиционных сорбционно-активных материалов после стадии синтеза. Нагревание проводили последовательно при температурах 60, 125, 150 и 175°C в течение 60 мин в герметично закрытой колбе (емкость колбы 1 л). В ходе проведения экспериментов было установлено, что состав газовой фазы, образующейся при анализе всех образцов, практически одинаков. Поэтому в таблице 3.3 представлены данные, полученные при анализе образца листового КСАМ состава 80 % кристаллита NaX и 20 % фторопласта марки Ф-42В.

Таблица 3.3

Результаты анализа состава газовой смеси образца листового КСАМ состава 80 % кристаллита NaX и 20 % фторопласта марки Ф-42В после синтеза

Температура термообработки, °С	Наименование	Концентрация, мг/м ³ на 1,0 г образца	ПДК _{м.р.} (ПДК _{р.з.}), мг/м ³
Фон колбы	примеси отсутствуют		
60	примеси отсутствуют		
125	ацетальдегид ацетон	1,65 4,48	0,1 (5) 0,35 (200)
150	углеводороды ацетальдегид ацетон	0,88 12,71 8,65	(300) 0,1 (5) 0,35 (200)
175	углеводороды ацетальдегид ацетон	0,53 5,34 4,74	(300) 0,1 (5) 0,35 (200)

Из представленных данных видно, что все обнаруженные в составе газовой фазы вещества являются легко летучими соединениями – производными использованного в качестве растворителя на стадии синтеза ацетона. Превышения ПДК по обнаруженным органическим веществам не зафиксировано.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что разработанные технологии приемлемы для изготовления композиционных сорбционно-активных материалов, удовлетворяющих действующим санитарно-гигиеническим нормам и могут быть использованы в системах СЖО. Однако для минимизации содержания следов органики в газовой фазе образцы КСАМ перед их эксплуатацией

целесообразно дополнительно термообработать при температуре $\sim 150^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов.

3.1.2 Устойчивость полученных композиционных сорбционно-активных материалов к механическому воздействию

Устойчивость полученных листовых композиционных сорбционно-активных материалов к механическому воздействию исследовали согласно методикам, представленным в п. 2.3.1.2. В испытаниях на сжатие использовались образцы КСАМ, полученные при температуре удаления растворителя 60°C , в экспериментах на растяжение – образцы КСАМ, полученные при температуре удаления растворителя 45°C .

Испытания на сжатие всех исследованных композиционных сорбционно-активных материалов показали, что от образца к образцу вид кривой деформации остается практически неизменным при плавающих характеристических значениях механического напряжения и относительной деформации⁴⁻⁶. Типичный вид кривой деформации образца КСАМ (соотношение адсорбент-наполнитель/связующее равно 85/15) представлен на рис. 3.1.

Из графика видно, что кривая имеет не монотонный характер. На участке изменения относительной деформации от 0 до 0,02 наблюдается упругая деформация, сменяющаяся областью пластической деформации (от 0,02 до 0,09). При $\Delta l/l_0 \sim 0,09$ наблюдается необратимое разрушение образца, о чем свидетельствует последующее уменьшение модуля прикладываемой к образцу силы. Дальнейшее волнообразное поведение кривой $\sigma (\Delta l/l_0)$ указывает на череду последующих деструкционных процессов, протекающих в объеме образца под нагрузкой. В материале не наблюдается единичного магистрального разрушения по всему сечению образца, а происходит многократное последовательное вскрытие микро- и макрообластей, содержащих скопление близко расположенных полостей и макропор. Такой характер деформации свойственен для сильно неоднородных по структуре материалов, в частности, пористых, обладающих не

регулярной макропористой структурой.

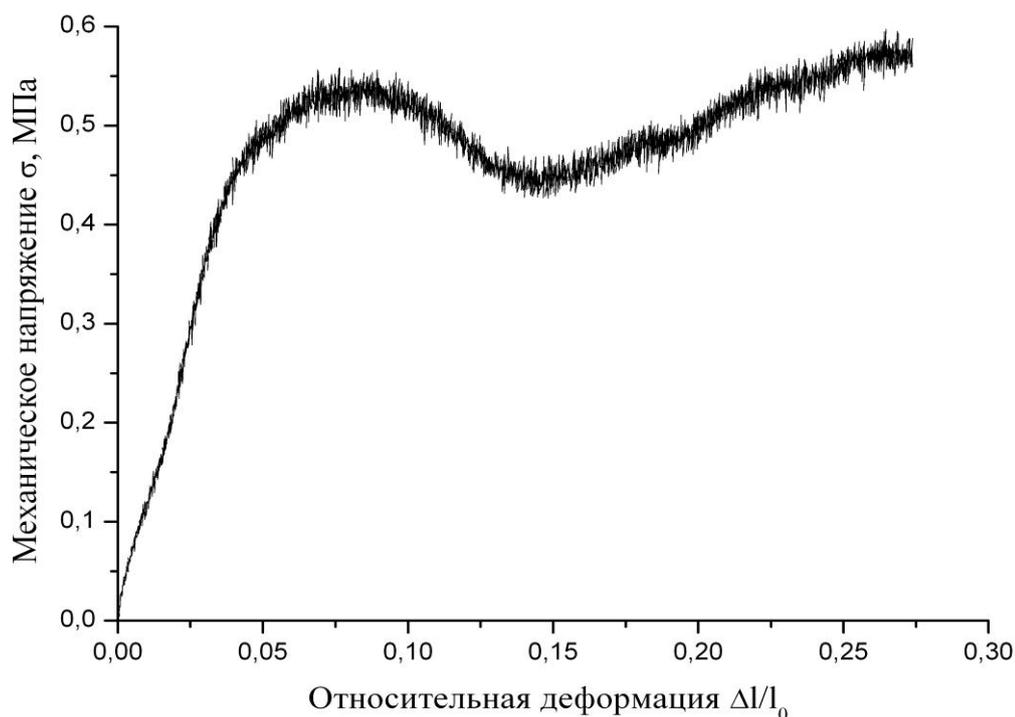


Рис. 3.1. График зависимости силового отклика образца КСАМ от величины его относительной деформации.

Из полученных экспериментальных данных была проведена оценка макропрочности адсорбирующего материала на сжатие (σ) и модуля Юнга (E). При типичной для исследуемых образцов площади сечения $S=0,000025 \text{ м}^2$ прочность на сжатие σ определяли по формуле (3.1):

$$\sigma=F/S \quad (3.1)$$

где F - прикладываемая к образцу сила; S – площадь сечения исследуемого образца.

Из анализа участка упругой деформации (линейная часть графика) величину модуля Юнга E материала определяли по формуле (3.2):

$$E=F/(S \times \Delta l/l_0) \quad (3.2)$$

где F - прикладываемая к образцу сила; S – площадь сечения изучаемого образца; $\Delta l/l_0$ – относительная деформация образца.

Результаты представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

Механические характеристики композиционных сорбционно-активных материалов

Соотношение адсорбент – наполнитель/связующее, % масс	75/25	80/20	83/17	85/15	87/13	90/10
Прочность на сжатие (σ), МПа	0,49	0,51	0,52	0,54	0,58	0,65
Модуль Юнга (E), МПа	13,0	12,4	12,2	12,0	11,7	9,4

Испытания всех образцов композиционных сорбционно-активных материалов на растяжение показали, что от образца к образцу вид кривой деформации остается практически неизменным при плавающих характеристических значениях механического напряжения и относительной деформации. Типичный вид кривой деформации образца КСАМ (массовое соотношение адсорбент-наполнитель/связующее равно 85/15) представлен на рис. 3.2.



Рис. 3.2. График зависимости силового отклика образца КСАМ от величины его относительной деформации.

Для всех образцов кривая нагружения имеет не монотонный характер. Имеется узкая область упругой деформации при $\Delta l/l_0 < 0,05$, сменяющаяся широким участком пластической деформации. По мере увеличения в КСАМ массовой доли адсорбента – наполнителя величина предельной относительной деформации образцов уменьшается от 1.23 до 0.7, а их прочность на разрыв падает от 0,84 МПа до 0,31 МПа.

Отсутствие скачкообразного поведения кривой $\sigma(\Delta l/l_0)$ на участке, характеризующем необратимое разрушения образцов, может свидетельствовать об их однородности в макрообъеме, так как в случае неоднородных материалов не наблюдается единичного магистрального разрушения по всему сечению образца, а происходит многократное последовательное вскрытие макрообластей, содержащих скопление близко расположенных полостей. Из полученных графических данных была проведена оценка модуля Юнга (E) для КСАМ с различным содержанием активного вещества. Расчеты показывают, что по мере возрастания массовой доли адсорбента-наполнителя модуль упругости уменьшается с 10,4 МПа до 1,8 МПа.

Из представленных данных следует, что механические свойства композиционных сорбционно-активных материалов, определяемые значением модуля Юнга, с увеличением содержания полимерной матрицы возрастают, в то время как механическая устойчивость к воздействию на сжатие падает. Последний факт можно объяснить ростом объема вторичных пор КСАМ при увеличении содержания связующего⁴⁻⁷. Представляется интересным отметить факт влияния температуры удаления растворителя на вторичную пористую структуру, определяющую их механические свойства – резкое удаление растворителя приводит к сильной неоднородности вторичной пористой структуры композиционных сорбционно-активных материалов^{3,9}. Этот эффект будет более подробно изложен ниже.

⁹ Ферапонтова Л. Л., Грунский В. Н., Харитонов Н. И., Семенов Г. М. Влияние температуры удаления растворителя на свойства композиционных сорбционно - активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 8. С. 13-19.

3.1.3 Исследование композиционных сорбционно-активных материалов методами термогравиметрического и дифференциального термического анализа

Как отмечалось в аналитическом обзоре, в мировой технологии сорбентов на протяжении последних 10 лет [92 - 100] отчетливо наблюдается тенденция разработок новых адсорбирующих материалов на основе органических полимеров, способных нивелировать деформационные напряжения, вызванные перепадом температур, аэродинамическими и гидравлическими нагрузками на гранулы адсорбента. Это существенно уменьшает процесс пылеобразования в ходе эксплуатации адсорбента (а, следовательно, кинетика массопереноса адсорбата остается неизменной на протяжении многочисленных циклов сорбция - десорбция). При этом в качестве адсорбента - наполнителя используют цеолиты различных марок, силикагели, оксид алюминия и др., в качестве полимерной матрицы - полиамиды, полисульфоны, полиолефины, полиэтилентерефталат и др., либо их смеси. Однако перечисленные полимеры имеют температуру термической деструкции ниже 250°C, что делает весьма сложным проведение полной регенерации данных сорбентов, особенно если в качестве исходного адсорбента используются различные цеолиты (достаточно полная десорбция воды из сорбентов на основе цеолитов происходит при термической регенерации при температуре не менее 300 - 350°C в вакууме при остаточном давлении 1 кПа либо при простой термической регенерации при 400 - 450°C [77, 125 - 127]). Это, в свою очередь, приводит к снижению сорбционной емкости адсорбента, кинетики процесса поглощения сорбата и степени его удаления из газовой фазы в многократных циклах сорбция - десорбция за счет постепенного накопления сорбата в сорбенте. Одной из целей диссертации было разработка КСАМ, устойчивых к термическому воздействию, что позволяет осуществлять продолжительную эксплуатацию материала при температуре выше 220°C^{2,5,10}.

¹⁰ Ферапонтова Л. Л., Гладышев Н. Ф., Ферапонтов Ю. А., Родаев В. В., Умрихина М. А. О термической устойчивости композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып. 5. С. 844-846.

Поэтому был проведен комплекс исследований, способных полностью прояснить данный аспект.

Для определения термической устойчивости синтезированные образцы композиционных сорбционно-активных материалов после стадии сорбции водяного пара были подвергнуты термогравиметрическому анализу по методике, разобранный в п. 2.3.2. Исследования проводились на воздухе при атмосферном давлении в температурном интервале от 20 до 500°C. Выбор условий проведения термического анализа обусловлен тем, что именно при данных условиях происходит термическая регенерация сорбентов на основе цеолита, сопровождающаяся максимальным воздействием на сорбент [77, 125 - 127]. В ходе проведения экспериментов было установлено, что характер кривых ТГА и ДТА всех образцов композиционных сорбционно-активных материалов из таблиц 3.1 – 3.2 аналогичен, поэтому на рис. 3.3, как пример, приводятся результаты термических исследований образца КСАМ № 5 из таблицы 3.1.

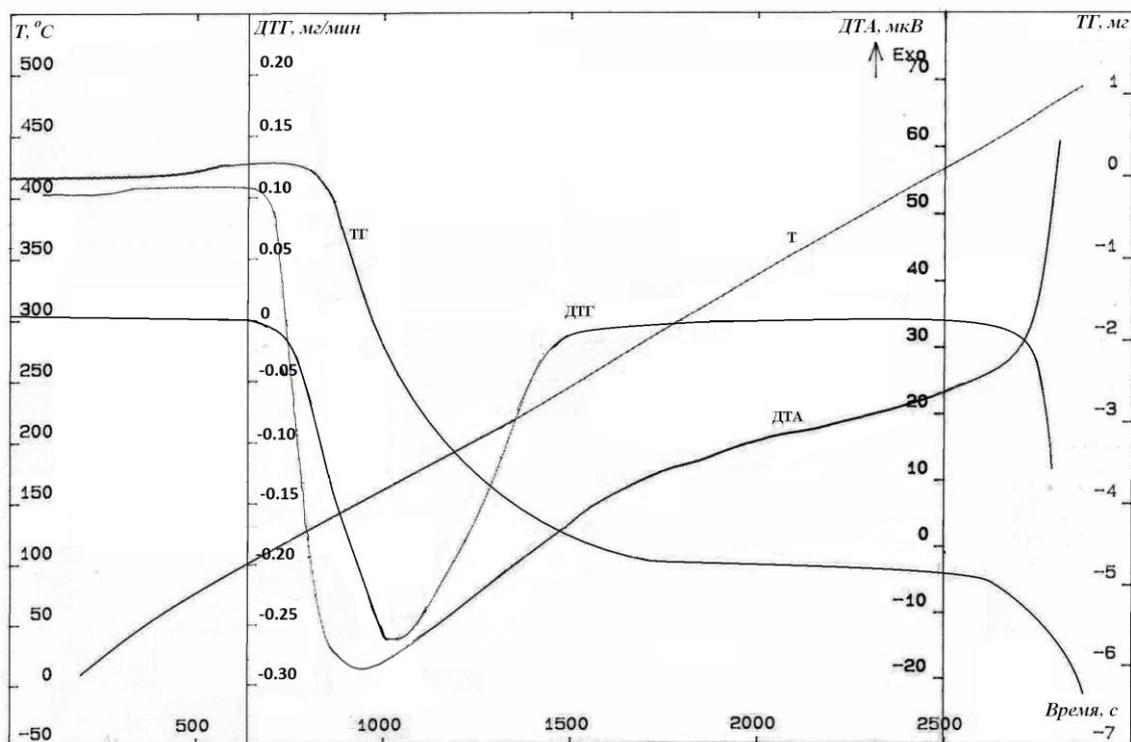


Рис. 3.3. Комплексный термический анализ образца КСАМ.

Из результатов термического анализа следует, что в диапазоне температур от 80 до 280°C на кривой ДТА присутствует широкая полоса эндотермического эффекта, который сопровождается интенсивной убылью веса (26,1 %). Следует отметить, что в указанном температурном интервале происходит полное удаление воды из изучаемых образцов композиционных сорбционно-активных материалов (сорбционная емкость изучаемого образца составляет ~ 26,1 % массовых). Процессы, происходящие в указанном выше температурном интервале, соответствуют десорбции воды. При температуре ~ 430 - 450°C (в зависимости от состава образца) начинается процесс деструкции образца, подтверждающийся значительным экзотермическим эффектом на кривой ДТА и убылью массы.

Интересно отметить тот факт, что при проведении термического анализа не было зафиксировано никаких эффектов при температурах сопоставимых с 360°C (по литературным данным температура разложения фторопласта марки «Ф-42В» [101]). Можно сделать предположение о повышении термостойкости фторопласта за счет присутствия кристаллита NaX (факты повышения термостойкости полимерной матрицы при введении неорганических компонентов приведены в литературе [139]), однако это предположение требует проведения дополнительных исследований.

Кроме того, в одинаковых условиях методом ДТА был исследован исходный кристаллит NaX. Было установлено (рис. 3.4), что характер и форма кривых ДТА и ДТГ для образцов КСАМ и образцов чистого кристаллита NaX после стадии сорбции водяного пара абсолютно тождественны на участке от 25 до 300°C (участок, характеризующий процесс десорбции воды), что позволяет сделать однозначный вывод о том, что связующее в виде фторопласта, введенное в адсорбирующий материал по предложенной технологии, не влияет на механизм и кинетику процесса десорбции воды^{2,5,10}.

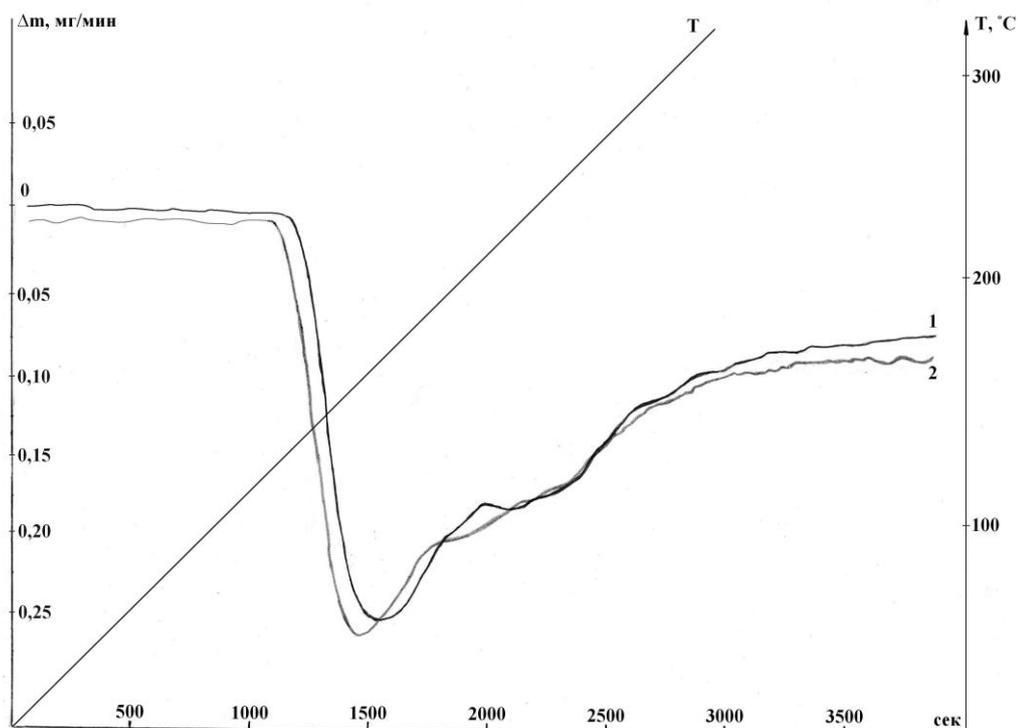


Рис. 3.4. Термический анализ изучаемых адсорбирующих материалов: 1 - кривая ДТГ образца КСАМ № 3 из таблицы 3.2; 2 - кривая ДТГ исходного кристаллита NaX.

3.1.4 Определение кинетических параметров процесса десорбции водяного пара из композиционных сорбционно-активных материалов

Одна из основных стадий любого адсорбционного процесса - десорбция поглощенных веществ - может быть осуществлена различными способами: путем повышения температуры слоя адсорбента, снижением давления в системе, вакуумированием адсорбента, отдувкой в токе газа - носителя и т.д. Однако практически во всех случаях необходимым условием успешного осуществления стадии десорбции является наличие минимального температурного уровня, обеспечивающего быстрое удаление адсорбата.

Адсорбирующие материалы на основе микропористых адсорбентов - наполнителей (цеолиты, активные угли, силикагели и др.) отличаются трудностью удаления из них адсорбата. Для эффективного проведения десорбции из данных

адсорбирующих материалов необходимы достаточно высокие температуры, что повышает требования к правильному выбору температурного режима процесса. Ошибки в выборе оптимальных температур десорбции приводят к уменьшению адсорбционной емкости адсорбента либо за счет неполноты десорбции (если температура процесса слишком низка), либо вследствие разрушения структуры адсорбирующего материала (если температура процесса слишком высока), что крайне нежелательно при многоциклической эксплуатации адсорбентов в промышленных производствах. Для установления оптимального температурного режима стадии десорбции из любого адсорбирующего материала необходимо тщательное определение основных кинетических параметров данного процесса.

Теоретические аспекты стадии десорбции разработаны гораздо слабее теории статики, кинетики и динамики адсорбции. В частности, значение энергии активации процесса десорбции обычно рассчитывается по формуле (3.3) [77, 125 - 127]:

$$E_d = Q + E_a \quad (3.3)$$

где Q – теплота адсорбции; E_a – энергия активации процесса адсорбции.

Теплота адсорбции Q может быть определена калориметрическим, хроматографическим или изостерическим методами [77, 125, 126, 140 - 143], которые либо довольно длительны и сложны в аппаратном оформлении (калориметрический метод), либо приемлемы не для всех случаев адсорбционных процессов (хроматографический и изостерический методы).

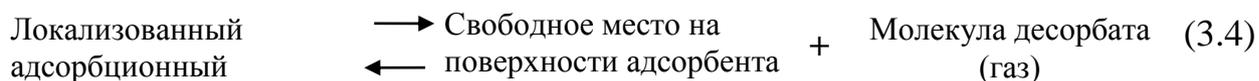
Энергию активации процесса адсорбции определяют на основании изучения кинетики адсорбции методом сорбционных весов при постоянном давлении паров сорбата в вакууме [144 - 146]. Следует отметить, что этот метод определения энергии активации процесса адсорбции достаточно трудоемок и сложен и, кроме того, при его реализации делается ряд допущений, правомерных далеко не во всех случаях, как отмечают сами же авторы [145, 146].

Процесс десорбции молекул адсорбата из бидисперсных (первичная и вторичная пористость) адсорбентов, каковыми являются все формованные

цеолиты, включает следующие стадии:

- отрыв молекул адсорбата от активных центров поверхности адсорбента;
- диффузию молекул в первичной пористой структуре;
- диффузию молекул во вторичной пористой структуре;
- испарение с наружной поверхности адсорбента;
- удаление десорбата из газовой фазы [125].

Если принять ряд допущений, обоснованных в работах авторов [125, 126, 144, 146], то основными факторами, определяющими механизм процесса десорбции, являются отрыв молекул адсорбата от поверхности адсорбента и их диффузия в первичной пористой структуре адсорбента, а остаточная адсорбция после удаления адсорбата из объема адсорбционных полостей происходит мономолекулярным слоем на дискретных центрах однородных поверхностей в отсутствие взаимодействия между адсорбированными молекулами (т. е. в соответствии с теорией Ленгмюра). В этом случае процесс десорбции можно рассматривать как типичную топохимическую реакцию, которая может быть схематически представлена следующим уравнением квазихимической реакции (3.4) [124]:



В связи с совершенствованием лабораторной техники при изучении кинетики топохимических процессов становится все более удобным использование неизотермических методов исследований, в частности термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического (ДТА) анализа, особенно эффективных в условиях линейно повышающейся температуры^{11,12} [127, 128].

¹¹ Ферапонтова Л. Л., Ферапонтов Ю. А., Путин С. Б., Путин П. Ю. Изучение кинетики топохимических процессов в неизотермическом режиме дериватографическим методом // Вестник ТГТУ. 2009. Т. 15. № 4. С. 826-835.

¹² Ферапонтова Л. Л., Ферапонтов Ю.А., Путин С. Б. Вычисление кинетических параметров дегидратации моногидрата пероксида лития в неизотермическом режиме дериватографическим методом // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 4. С. 539-543.

Скорость гетерогенного процесса, сопровождающегося образованием одного газообразного продукта, удаляемого из зоны реакции, выражается следующим кинетическим уравнением (3.5) [107]:

$$\frac{dW}{d\tau} \cdot \frac{1}{W_k} = k_0 e^{-E/RT} \cdot \left(\frac{W}{W_k}\right)^n \quad (3.5)$$

где W_k – потеря массы исследуемого образца; W – потеря массы изучаемого образца к моменту времени τ ; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации процесса; n – порядок реакции; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная.

Для условий линейного программированного нагрева, когда $\frac{dT}{d\tau} = q$ уравнение (3.5) может быть представлено в виде (3.6):

$$\frac{dW}{dT} \cdot \frac{1}{W_k} = \frac{k_0}{q} e^{-E/RT} \cdot \left(\frac{W}{W_k}\right)^n \quad (3.6)$$

где q – скорость нагрева изучаемого образца.

Современные дериватографы позволяют с высокой точностью одновременно фиксировать как изменение массы изучаемого образца в процессе нагрева (кривая ТГ), так и скорость данного процесса (кривая ДТГ). В этом случае величина $\frac{dW}{dT}$ будет пропорциональна отклонению кривой ДТГ от нулевой линии h [130], т. е.

$$\frac{dW}{dT} = \alpha h \quad (3.7)$$

Если

$$W_k = a \int_0^{T_k} \left(\frac{dW}{dT}\right) dT = aF \quad (3.8)$$

то

$$W = a \int_0^T \left(\frac{dW}{dT}\right) dT = a(F - f) \quad (3.9)$$

где α , a – коэффициенты пересчета; F – площадь под кривой ДТГ, ограниченная нулевой линией; f – площадь под кривой ДТГ в любой момент

времени.

Для конкретных условий эксперимента величины α , a , F являются константами, т. е. уравнение (3.6) с учетом уравнений (3.7 – 3.9) может быть записано в виде (3.10):

$$\alpha h = \left(\frac{k_0}{q} \right) e^{-E/RT} \left[\frac{F-f}{F} \right]^n \cdot F \quad (3.10)$$

Преобразовав уравнение (3.10), получим уравнение (3.11)

$$\lg \alpha h = \lg \frac{k_0}{q} - \frac{E}{2,3RT} + \lg \frac{(F-f)^n}{F^{n-1}} \quad (3.11)$$

или

$$\lg \frac{h}{(F-f)^n} = \lg \frac{k_0}{q\alpha \cdot F^{n-1}} - \frac{E}{2,3RT} \quad (3.12)$$

Зависимость в координатах $\lg \left[\frac{h}{(F-f)^n} \right]$ от $\frac{1}{T}$ при правильно определенном порядке реакции описывается уравнением прямой, угловой коэффициент которой пропорционален энергии активации.

В литературе достаточно подробно описаны методики определения порядка реакции [127, 128, 147 - 152]. В настоящей работе порядок реакции определяли по простому и надежному способу, предложенному Киссинджером [148], основанному на нахождении температуры максимума изучаемого эффекта и асимметрии кривой ДТГ. Асимметрия кривой ДТГ, определяемая по уравнению (3.13) и вычисленная планиметрически как отношение отрезков a и b , образованных проекциями восходящей и нисходящей ветвей кривой ДТГ на нулевую линию

$$S = \frac{\frac{d^2W}{dT^2} \text{ нисходящей ветви ДТГ}}{\frac{d^2W}{dT^2} \text{ восходящей ветви ДТГ}} = \frac{b}{a} \quad (3.13)$$

связана с порядком реакции n следующей зависимостью (3.14)

$$S = 0,63n^2 \quad (3.14)$$

В работе [153] показано, что предэкспотенциальный множитель k_0 для

топохимических процессов, протекающих в узком температурном интервале, может быть достаточно легко определен из формулы (3.15):

$$\frac{k_0}{q} \cdot \left(\frac{RT_s^2}{E} \right) \cdot e^{(-E/RT_s)} = 1 \quad (3.15)$$

где T_s – температура экстремума изучаемого процесса на кривой ДТГ.

Для проверки адекватности предложенной методики расчета основных кинетических параметров процесса десорбции на основании данных дифференциального термического анализа в неизотермических условиях был исследован процесс десорбции воды из кристаллического цеолита NaX - адсорбирующего материала, десорбция которого наиболее детально исследована и описана в научной литературе [77, 125, 126, 142, 145, 146] и поэтому способного выступать в качестве эталонного вещества. Кроме того, были исследованы образцы композиционного сорбционно-активного материала № 5 из таблицы 3.2. Перед проведением термического анализа образцы кристаллита NaX и КСАМ были обработаны сорбатом (водяным паром) до состояния насыщения (сорбционная емкость изучаемых образцов составила ~ 26,3 и ~ 26,1 % массовых, соответственно).

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ образцов проводился в неизотермических условиях на исследовательском комплексе TAG – 24 фирмы “Setaram” (Франция) в условиях, рассмотренных в п. 2.3.2. Для определения основных кинетических параметров десорбции водяного пара из кристаллита NaX и КСАМ были проведены пять последовательных экспериментов.

Основные характерные величины, необходимые для дальнейшей математической обработки полученных результатов, обозначены на рис. 3.5, иллюстрирующем результаты термического анализа образца цеолита NaX № 3 из таблицы 3.5.

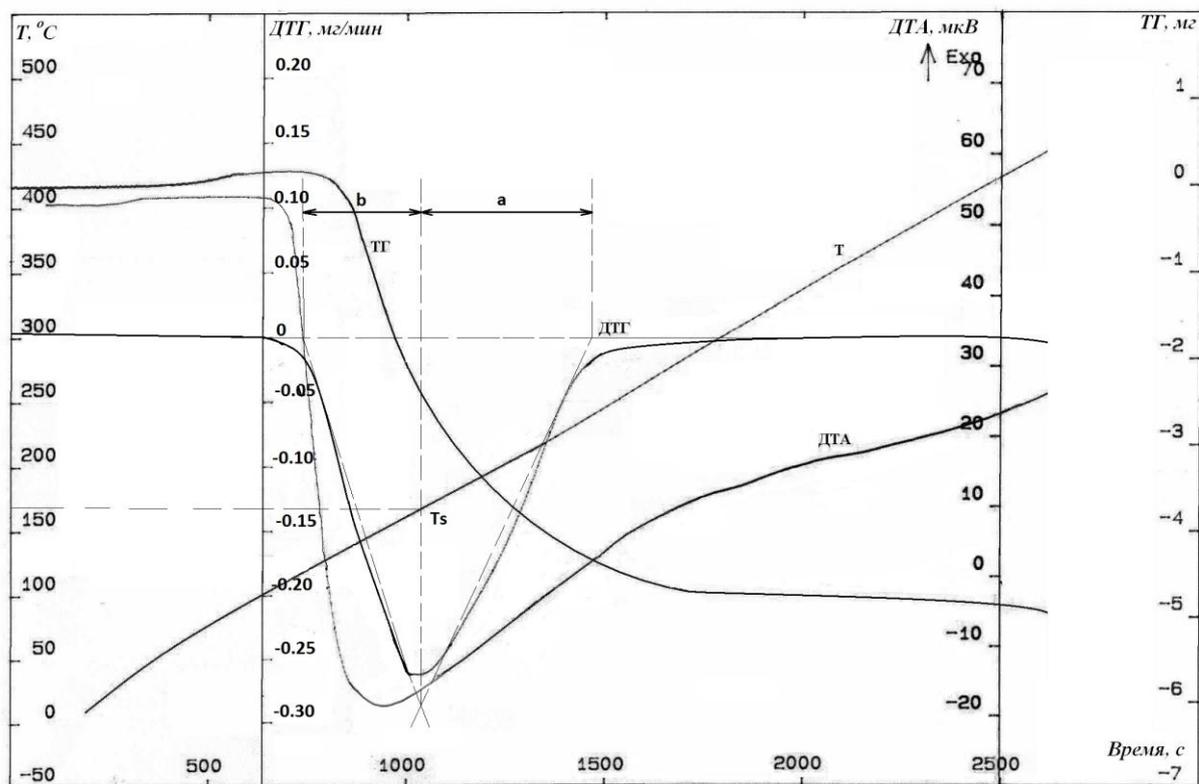


Рис. 3.5. Комплексный термический анализ с обозначением характерных величин, необходимых для расчета кинетических параметров процесса дегидратации.

Математическая обработка экспериментальных данных, полученных при проведении термического анализа адсорбирующих материалов, осуществлялась при помощи специально разработанного программного модуля¹³.

В таблице 3.5 представлены данные, характеризующие условия проведения эксперимента, и основные кинетические параметры изучаемого процесса, полученные на основании проведения математической обработки экспериментальных данных.

¹³ Способ определения энергии активации процесса десорбции: пат. 2469299 Рос. Федерация. № 2011136672/04; заявл. 02.09.2011; опубл. 10.12.2012, Бюл. № 34. 11 с.

Условия проведения термического анализа и основные кинетические параметры процесса десорбции изучаемых образцов.

Образец и № опыта	Масса навески m, мг	Скорость нагрева, q град/мин	Дисперсность адсорбента-наполнителя, мкм	Потеря массы навески %	Параметры асимметрии кривой ДТГ, ед		Температура экстремума на кривой ДТГ, T _s , °C	Порядок реакции, n	Предэкспоненциальный множитель k ₀ · 10 ¹⁰ , мин ⁻¹	Энергия активации E _a , кДж/моль
					a	b				
NaX										
1	21,76	5	3	26,1	376	262	172,1	1,04	1,195	90,6
2	48,33	6	5	26,2	375	260	170,9	1,03	1,456	90,4
3	55,61	7	5	26,3	342	207	171,7	0,98	1,222	89,4
4	76,48	9	6	26,3	321	213	172,8	1,02	1,244	88,8
5	74,14	10	7	26,1	304	188	173,3	0,99	1,135	88,2
КСАМ										
1	24,45	5	3	26,1	379	264	172,0	1,05	1,105	90,3
2	36,34	6	5	26,0	373	257	171,6	1,03	1,115	89,6
3	48,83	7	6	26,0	338	203	171,4	0,99	1,143	89,1
4	56,18	9	6	26,0	322	212	172,3	1,01	1,211	88,6
5	64,76	10	7	25,9	297	182	173,8	0,99	1,166	88,4

В ходе проведения экспериментов было установлено, что процесс десорбции водяного пара из кристаллита NaX и КСАМ начинается при температуре $91,2 \pm 1,4$ и $91,7 \pm 1,5$ °C соответственно, проходит через максимум при $172,2 \pm 1,3$ и $172,7 \pm 1,1$ °C соответственно и заканчивается при $277,7 \pm 1,6$ и $275,8 \pm 1,9$ °C соответственно (первый эндотермический эффект на кривых ДТА и ДТГ). При этом наблюдается уменьшение массы изучаемых образцов кристаллита NaX и КСАМ на $26,1 \pm 0,2$ % и $26,0 \pm 0,2$ %, (сорбционная емкость изучаемых образцов составляет ~ 26,3 % массовых и 26,1 %, соответственно), что свидетельствует о практически полной десорбции образцов изучаемых адсорбирующих материалов в условиях эксперимента. Наличие на кривых ДТА в температурном интервале от 80°C до 280°C только одного эндотермического

эффекта свидетельствует о том, что в процессе десорбции энергия затрачивается только на одну стадию - отрыв молекул адсорбата от поверхности адсорбента, т. е. сделанное ранее предположение о возможности рассмотрения процесса десорбции как топохимического процесса абсолютно корректно. Корректность данного допущения так же подтверждается тем фактом, что кривые ДТА и ДТГ десорбции воды из кристаллита NaX и КСАМ практически тождественны (данное явление описано в п. 3.1.3 и проиллюстрировано на рисунке 3.4^{2,10}), что свидетельствует об отсутствии влияния матрицы из фторопласта и диффузии адсорбата во вторичной пористой структуре адсорбирующих материалов на величину энергии активации процесса десорбции. Данный сделанный нами вывод так же подтверждает отсутствие влияния дисперсности кристаллического цеолита NaX на основные кинетические параметры процесса десорбции.

Из асимметрии кривых ДТГ по формуле (3.14) был определен порядок процесса десорбции, равный $1,02 \pm 0,02$ для цеолита NaX и $1,01 \pm 0,02$ для КСАМ. Для всех экспериментов на основании определения значений температур по кривым ТГ и проведенных расчетов величин h , F и f по кривым ДТГ были построены зависимости в координатах $\lg \left[\frac{h}{(F-f)^n} \right]$ от $\frac{1}{T}$, имеющие практически идентичный характер. Рис. 3.6 иллюстрирует зависимость $\lg \left[\frac{h}{(F-f)^n} \right]$ от $\frac{1}{T}$ для образца NaX № 3 из таблицы 3.5.

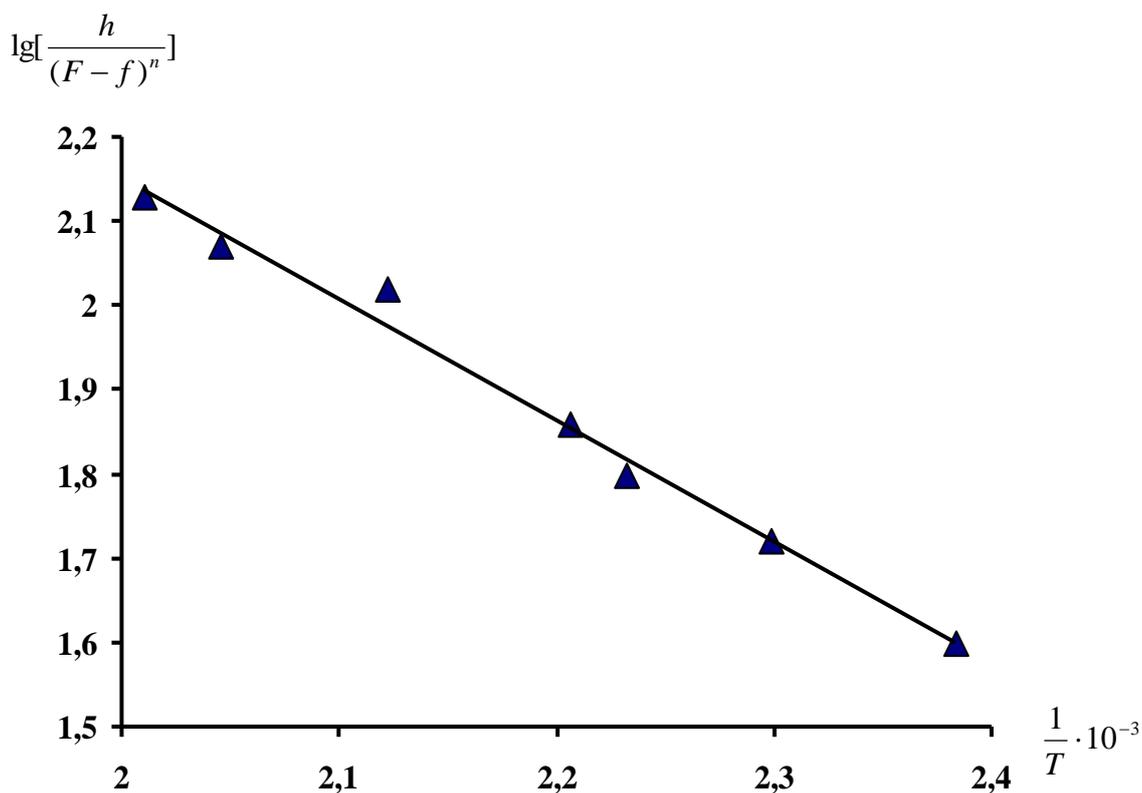


Рис. 3.6. Зависимость $\lg\left[\frac{h}{(F-f)^n}\right]$ от $\frac{1}{T}$ для процесса десорбции кристаллита NaX.

Зависимость $\lg\left[\frac{h}{(F-f)^n}\right]$ от $\frac{1}{T}$, близка к линейной на протяжении всего рассматриваемого температурного интервала, что свидетельствует о корректности рассмотрения процесса десорбции водяного пара адсорбирующими материалами как топочимической реакции и правильно рассчитанном порядке реакции. Из приведенных графических данных энергия активации изучаемого процесса определялась по формуле (3.16) [129, 154]:

$$E_{ak} = 19,1 \operatorname{tg} \alpha \cdot \xi \quad (3.16)$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, ξ – отношение масштабов по оси абсцисс к масштабам по оси ординат.

Предэкспотенциальный множитель для описания кинетики процесса

десорбции по уравнению (3.6), определялся по уравнению (3.15) с учетом полученного значения энергии активации и скорости нагрева навески.

На основании проведенных расчетов было установлено, что энергия активации процесса десорбции водяного пара кристаллитом NaX и КСАМ составила $89,4 \pm 1,2$ кДж/моль и $89,35 \pm 0,95$ кДж/моль, предэкспотенциальный множитель составляет $k_0 = (1,2955 \pm 0,1605) \cdot 10^{10} \text{мин}^{-1}$ и $k_0 = (1,158 \pm 0,053) \cdot 10^{10} \text{мин}^{-1}$, а порядок реакции $1,02 \pm 0,02$ и $1,02 \pm 0,03$ соответственно, что свидетельствует о протекании процесса десорбции водяного пара данными сорбирующими материалами по кинетическому закону, близкому к первому порядку. Практическое равенство значений энергии активации, предэкспотенциального множителя и порядка реакции, полученные для кристаллита NaX и КСАМ, свидетельствуют о корректности принятых ранее допущений о механизме процесса десорбции и факторах, влияющих на него. Хотелось бы особо отметить, что значения перечисленных выше основных кинетических параметров процесса десорбции получены фактически на основании одного эксперимента, что существенно упрощает процесс изучения кинетики стадии десорбции адсорбирующих материалов произвольной формы.

Сравнение энергии активации процесса десорбции водяного пара кристаллитом NaX, приведенной в работе автора [77, 125, 126] и рассчитанной по уравнению (3.3) на основании определения теплоты адсорбции и энергии активации процесса сорбции водяного пара и равной $E_d = 86,32$ кДж/моль с полученной нами величиной, свидетельствует о высокой точности предложенной методики расчета данного параметра на основании данных дифференциального термического анализа, проведенного в неизотермических условиях.

Представляется интересным отметить достаточно близкое значение величины энергии активации процесса десорбции водяного пара изучаемыми адсорбирующими материалами и величин энергий активации дегидратации гидратов пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов (лития, кальция, бария и стронция), составляющих около $82 \div 86$ Дж/моль^{11,12} [155, 156], на

основании чего можно сделать предположение о сходном механизме данных процессов, когда отрыв молекул воды от поверхности твердой фазы происходит в одну стадию и не осложняется протеканием побочных процессов, т. е. представляет собой типичную топохимическую реакцию.

3.1.5 Исследование адсорбционных характеристик полученных композиционных сорбционно-активных материалов

Следующий этап исследований был направлен на определение основных сорбционных характеристик полученных композиционных сорбционно-активных материалов по отношению к водяному пару и выявление степени блокировки пористой структуры адсорбентов-наполнителей связующим. Сорбцию водяного пара КСАМ исследовали как в статическом, так и в динамическом режиме в различных условиях и провели сравнение данных параметров с такими же показателями одного из лучших серийно выпускаемых гранулированных цеолитов NaX-B-1Г (ТУ 6-16-20-90), зарегистрированных в аналогичных условиях.

3.1.5.1 Определение изотермы сорбции паров воды

Данную серию экспериментов проводили по методике, описанной в п. 2.3.3.

Результаты определения сорбционной емкости по отношению к водяному пару в статических условиях полученными композиционными сорбционно-активными материалами при различной влажности воздуха и температуре 25°C за 5 часов приведены на рис. 3.7.

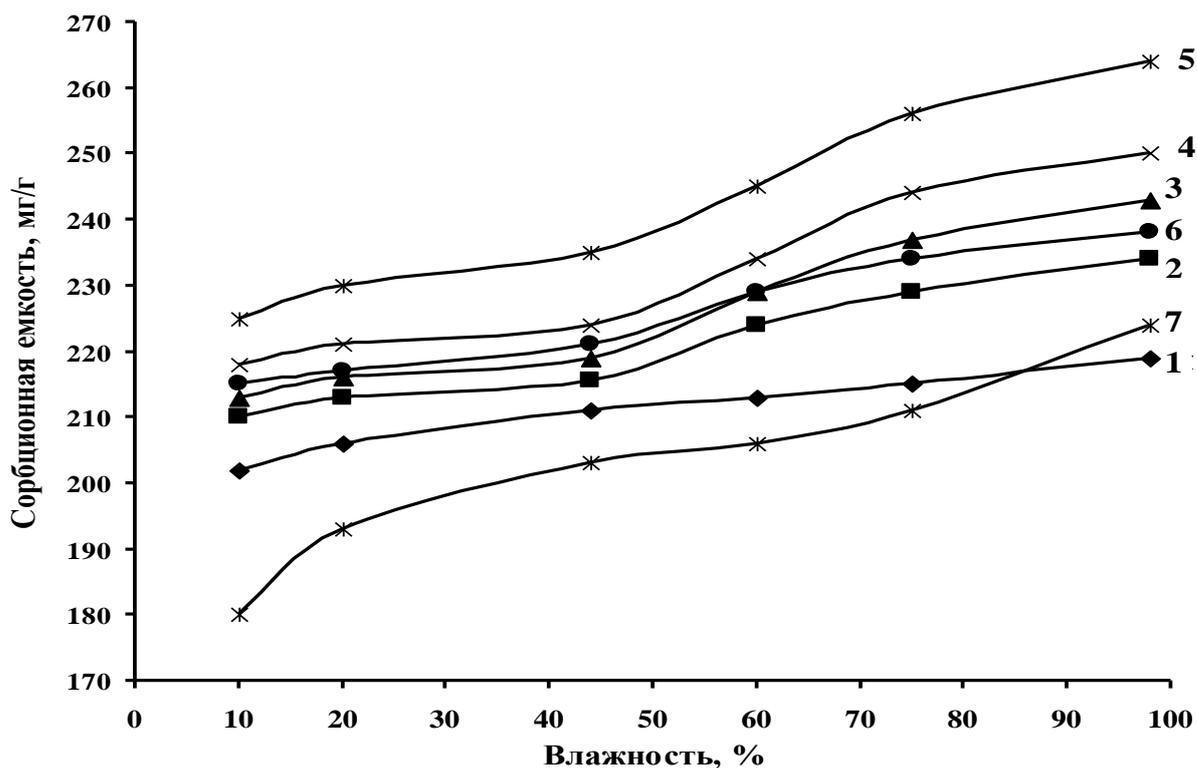


Рис. 3.7. Изотермы сорбции водяного пара различными адсорбирующими материалами:

- 1 – КСАМ 75 % адсорбента – наполнителя/25% связующего;
- 2 - КСАМ 80 % адсорбента – наполнителя/20% связующего;
- 3 - КСАМ 83 % адсорбента – наполнителя/17% связующего;
- 4 - КСАМ 85 % адсорбента – наполнителя/15% связующего;
- 5 - КСАМ 87 % адсорбента – наполнителя/13% связующего;
- 6 - КСАМ 90 % адсорбента – наполнителя/10% связующего;
- 7 - цеолит NaX-B-1Г.

3.1.5.2 Исследование адсорбционных характеристик композиционных сорбционно-активных материалов в динамических условиях

Исследования сорбционных характеристик полученных композиционных сорбционно-активных материалов в динамических условиях осуществляли по описанной в п. 2.3.5 методике при следующих условиях:

- относительная влажность паровоздушного потока $\varphi \approx 40\%$ (7-8 г/м³);
- температура паровоздушного потока (20±2)°С;
- объемный удельный расход $Q_s = 1,20$ л/(мин·см²);
- высота слоя исследуемого КСАМ 150 мм.

Результаты эксперимента представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6

**Сорбционные характеристики КСАМ в динамических условиях при
прямоточной подаче воздуха**

Соотношение адсорбент-наполнитель/связующее, % масс	Плотность, г/см ³	Степень глубины осушки воздуха по точке росы, °С	Время защитного действия, мин	Динамическая емкость а _д , мг/г	Коэффициент использования равновесной динамической емкости, k
75/25	0,70	-65,3	35	172	0,90
80/20	0,70	-67,3	36	180	0,92
83/17	0,71	-72,1	42	187	0,92
85/15	0,70	-72,3	45	193	0,92
87/13	0,72	-72,3	46	199	0,93
90/10	0,74	-70,1	40	196	0,92
NaX-B-1Г	1,00	-63,2	31	141	0,83

Коэффициент использования равновесной динамической емкости определялся как $k = a_d/a_p$ (a_d - динамическая емкость КСАМ, определенная к моменту появления за слоем адсорбента концентрации паров воды, равной 10% от исходной; a_p – равновесная динамическая емкость КСАМ, определенная к моменту появления за слоем адсорбента исходной концентрации паров воды) [185].

3.1.5.3 Исследование кинетических характеристик полученных композиционных сорбционно-активных материалов по отношению к водяному пару в статических условиях

Для исследования кинетики процессов сорбции водяного пара в статических условиях образцы композиционных сорбционно-активных материалов одинаковой геометрической конфигурации помещались в эксикатор с фиксированным содержанием водяного пара в атмосфере эксикатора и через определенные интервалы времени регистрировали изменение массы образца (п. 2.3.4). Все эксперименты проводили при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Кинетика массопереноса водяного пара исследовалась на протяжении 20 циклов сорбция – десорбция. Десорбцию всех образцов осуществляли в одинаковых условиях – вакуумированием при остаточном давлении 1 кПа и температуре $100-110^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, затем при $140 - 160^\circ\text{C}$ в течение 2-3 часов. Таблица 3.7 иллюстрирует полученные результаты.

Таблица 3.7

Результаты исследования кинетики сорбции водяного пара композиционными сорбционно-активными материалами в статических условиях

Соотношение адсорбент – наполнитель/связующее, % масс	Количество поглощенной воды после 1 ^{го} цикла сорбции за интервал времени (мин) при фиксированной влажности (%), мг/г									Количество поглощенной воды после 20 ^{го} цикла сорбции за интервал времени (мин) при фиксированной влажности (%), мг/г								
	φ = 10			φ = 44			φ = 75			φ = 10			φ = 44			φ = 75		
	30 мин	60 мин	120 мин	30 мин	60 мин	120 мин	30 мин	60 мин	120 мин	30 мин	60 мин	120 мин	30 мин	60 мин	120 мин	30 мин	60 мин	120 мин
75/25	162,7	180,8	202,1	176,7	185,4	210,9	195,3	205,2	215,7	162,3	180,4	202,0	176,8	185,3	211,0	195,2	205,0	215,5
80/20	164,1	190,3	211,2	179,8	190,0	215,5	198,2	209,1	228,7	164,0	189,6	211,2	179,4	190,1	215,2	197,4	208,7	228,4
83/17	165,0	194,1	214,3	184,5	197,3	219,6	201,8	214,4	236,9	164,7	193,6	214,2	184,6	197,0	219,3	201,4	214,5	236,4
85/15	168,4	198,7	218,1	189,0	209,5	223,8	212,4	219,7	243,8	168,1	198,4	217,8	188,9	209,4	223,6	212,4	219,3	243,3
87/13	170,9	204,5	225,6	197,8	221,4	235,8	218,9	225,1	255,9	170,7	204,3	225,3	197,6	221,5	235,6	218,4	224,7	255,6
90/10	170,6	200,0	215,2	197,4	211,0	220,3	211,7	218,8	233,6	160,8	192,7	205,6	187,0	201,3	208,9	201,3	209,3	221,2
NaX-B-1Г	141,0	160,3	180,8	151,6	182,1	197,2	182,4	192,7	200,5	131,6	151,8	171,4	142,4	171,7	186,6	171,9	177,0	179,3

Уменьшение сорбционной емкости образца КСАМ состава 90/10 и цеолита NaX-B-1Г после 20 циклов сорбция – десорбция объясняется частичным разрушением адсорбирующего материала под воздействием гидравлических нагрузок, приводящего к образованию мелкодисперсной фракции (пыли) и блокировки за счет этого пористой структуры материала.

Анализ совокупности результатов по исследованию сорбционных характеристик полученных композиционных сорбционно-активных материалов позволяет утверждать, что пленка полимерной матрицы из фторопласта на поверхности гранул адсорбента-наполнителя не обладает сплошностью, что обеспечивает свободный доступ молекул адсорбата в объем КСАМ^{5,6}. Проницаемость пленки полимерной матрицы обеспечивает сохранение емкостных характеристик полученных композиционных сорбционно-активных материалов на уровне исходного адсорбента – наполнителя. Такой вывод подтверждается результатами морфологических исследований полученных КСАМ с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), о чем будет изложено ниже.

Из представленных в таблицах 3.6 и 3.7 экспериментальных данных следует, что кинетика поглощения водяного пара полученными КСАМ на основе кристаллита NaX, импрегнированного описанным способом в матрицу из фторопласта, в среднем на 15 - 20 % выше, чем у гранулированного цеолита NaX-B-1Г, как в статических, так и в динамических условиях. Коэффициент использования равновесной динамической емкости $k = a_d/a_p$ для полученных композиционных сорбционно-активных материалов находится в диапазоне 90 - 93 %, что свидетельствует о хороших кинетических показателях процесса поглощения паров воды в динамических условиях. При этом полученные адсорбирующие материалы обеспечивают большее время защитного действия и более глубокую осушку воздуха (до значения минус 72,4°С по точке росы). Кинетические характеристики поглощения водяного пара полученными КСАМ (кроме образца с соотношением адсорбент-наполнитель/связующее 90/10) остаются неизменными на протяжении 20 циклов сорбция - десорбция в отличие от цеолита NaX-B-1Г, для которого прослеживается тенденция снижения данных параметров. Это свидетельствует о постоянстве структуры композиционных сорбционно-активных материалов (нет эффекта пылеобразования) в процессе

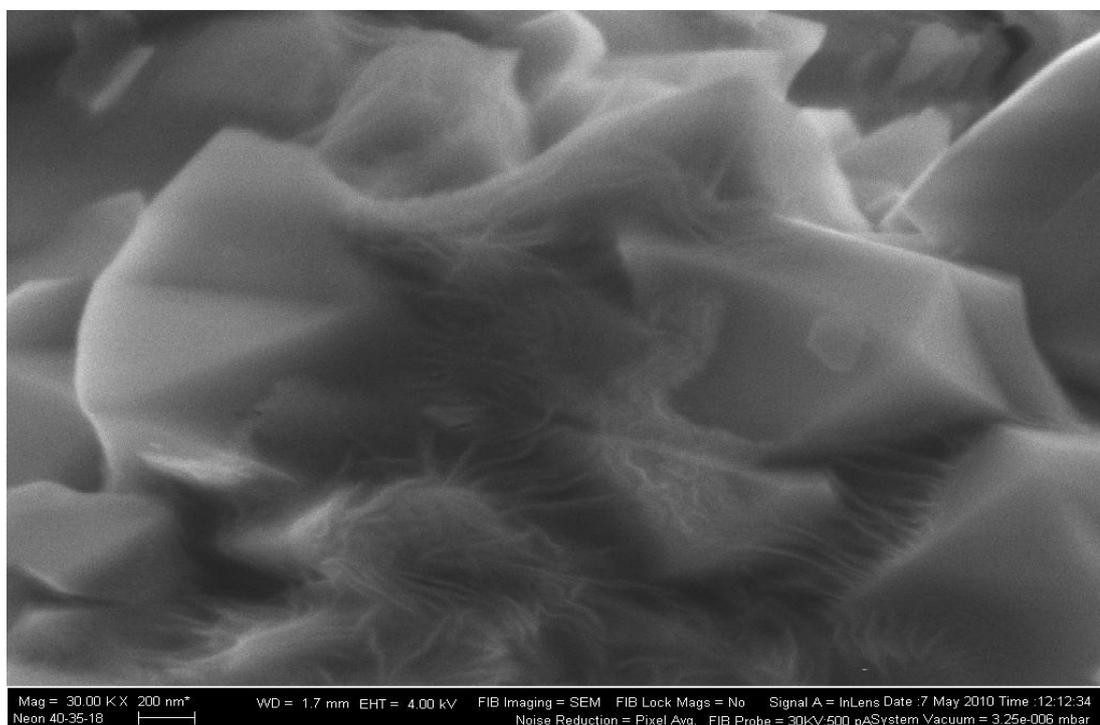
эксплуатации и снижении за счет этого кинетических параметров процессов массопереноса сорбата.

Увеличение времени защитного действия и степени осушки воздуха полученными композиционными сорбционно-активными материалами по сравнению с гранулированным цеолитом NaX-B-1Г объясняется, по нашему мнению, улучшением кинетических параметров процесса адсорбции, чему способствует как структура полимерной матрицы, вероятно, выполняющей функцию так называемого «молекулярного насоса», так и более совершенная, по сравнению с насыпной шихтой, структура самого КСАМ, характеризующегося меньшей степенью турбулизации газового потока во вторичной пористой структуре. Похожее явление описано в работе авторов [158].

Представленные результаты свидетельствуют о том, что полученные по предложенной технологии на основе кристаллита NaX и фторопластовой матрицы КСАМ отличаются достаточной прочностью к механическим и гидравлическим нагрузкам и обладают большой скоростью поглощения влаги, и высокой степенью осушки газа, которая поддерживается практически в течение всей стадии сорбции. Повышение влагосодержания в конце стадии наступает не постепенно, как это наблюдается в случае применения других твердых адсорбентов – наполнителей [77], а резко и быстро. Вследствие такого характера выходных кривых удается почти полностью отработать адсорбционную емкость слоя. Динамическая активность даже относительно небольшого слоя полученных КСАМ близка к равновесной статической активности. Благодаря высокой скорости поглощения воды акт адсорбции осуществляется в работающем слое небольшой высоты (~10 см). Данные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования полученных КСАМ в системах осушки газов, работающих по принципу PSA.

3.1.6 Морфологические исследования КСАМ

Для подтверждения сформулированных в п. 3.1.5.3 выводов об отсутствии сплошности в пленке из полимерной матрицы образцов композиционных сорбционно-активных материалов методом СЭМ были проведены исследования их структуры. На рис. 3.8, как пример, представлены фотографии сегментов образца КСАМ (соотношение адсорбент – наполнитель/связующее равно 83/17), сделанные с помощью микроскопа Neon фирмы Carl Zeiss (во избежание загромождения диссертационной работы) приводятся фотографии только этого образца).



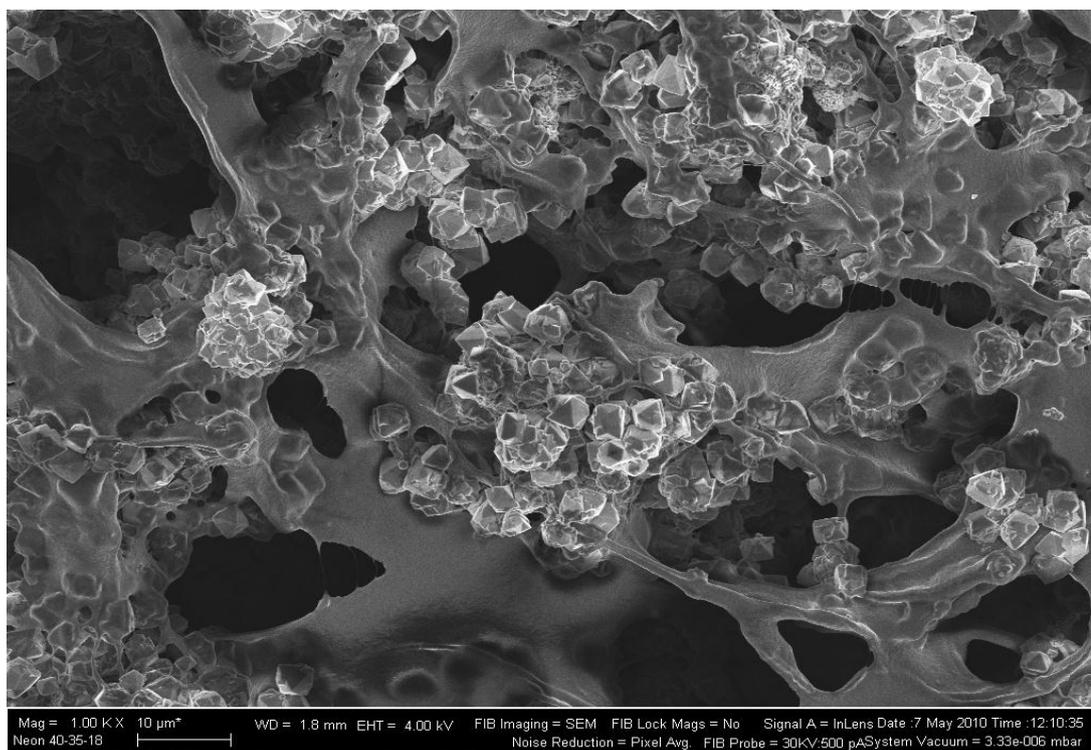


Рис. 3.8. Микрофотографии образцов полученных КСАМ (увеличение в 3000 раз и увеличение в 1000 раз).

На фотографиях видно, что в пленке полимерной матрицы присутствует множество сквозных транспортных пор диаметром от 1 до 10 мкм. Адсорбент-наполнитель прочно закреплен в матрице, которая не блокирует его поры (макромолекулы связующего на порядок превосходят размер пор адсорбента), позволяя тем самым иметь доступ газа ко всему объему адсорбирующего материала и не вызывая при этом большого диффузионного сопротивления.

3.1.7 Выбор основных технологических параметров изготовления композиционных сорбционно-активных материалов

При разработке любого технологического процесса встает вопрос о выборе аппаратного оформления процесса и оптимальных параметров его протекания. При этом в качестве оптимальных параметров принимаются различные факторы, определяющие качество конечного продукта, минимальные затраты ресурсов, максимальный уровень безопасности протекания процесса для обслуживающего персонала и окружающей среды и т. д. С этой целью был проведен комплекс

исследований, устанавливающий взаимосвязь между основными эксплуатационными характеристиками получаемых КСАМ (статическая и динамическая емкость, кинетика процессов массопереноса сорбата в циклах сорбция – десорбция, устойчивость к механическому воздействию, температура продолжительной эксплуатации и др.) и технологическими параметрами протекания химико-технологического процесса (ХТП)⁴. При этом важную роль играло стремление минимизировать затраты ресурсов на единицу конечного продукта, а также обеспечить максимальную безопасность производства.

3.1.7.1 Влияние дисперсности исходных адсорбентов-наполнителей на свойства получаемых композиционных сорбционно-активных материалов

Как отмечалось в аналитическом обзоре, использование в качестве адсорбента-наполнителя мелкодисперсных частиц оказывает существенное влияние на свойства композиционных сорбционно-активных материалов: приводит к уменьшению дефектности конечного изделия и его упрочнению вследствие действия масштабного фактора и их механохимическому активированию; способствует формированию более развитой вторичной пористой структуры (и, соответственно, улучшает кинетику массопереноса сорбата в циклах сорбция - десорбция) и др. Кроме того, размер частиц адсорбента-наполнителя является значимым фактором, определяющим интенсивность и продолжительность перемешивания системы перед стадией формования композиционных сорбционно-активных материалов. Поэтому представлялось необходимым произвести оценку данного параметра на свойства получаемых КСАМ и выбрать оптимальные значения данного компонента.

С целью анализа влияния степени дисперсности исходного адсорбента-наполнителя на механические и адсорбционные свойства получаемых КСАМ при их синтезе был использован кристаллит NaX различного дисперсионного состава. Результаты исследований представлены на рис. 3.9.

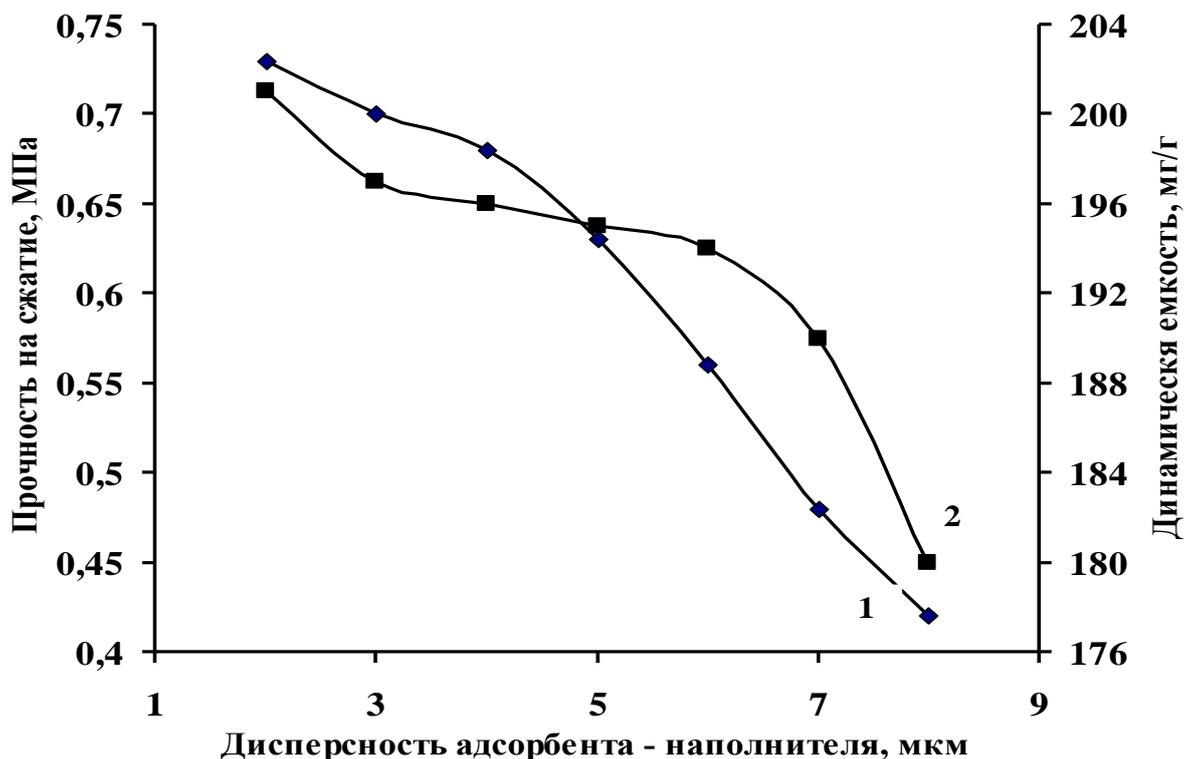


Рис. 3.9. Влияние дисперсности исходного адсорбента-наполнителя на механическую прочность (кривая 1) и динамическую емкость по парам воды (кривая 2) КСАМ.

Как видно из представленных данных при увеличении дисперсности исходного адсорбента-наполнителя происходит уменьшение как параметров, характеризующих кинетику массопереноса сорбата, так и механической прочности. Факт снижения кинетических параметров массопереноса сорбата образцами композиционных сорбционно-активных материалов вероятно связан с влиянием двух факторов. Во - первых, увеличением толщины пленки полимерной матрицы, распределенной по меньшей поверхности, под которой имеется ввиду внешняя поверхность частиц адсорбента-наполнителя, что приводит к увеличению диффузионного сопротивления. Во - вторых, при увеличении дисперсности адсорбента-наполнителя происходит уменьшение величины его удельной поверхности и предельного объема сорбционного пространства получаемых КСАМ. Снижение механической прочности может быть объяснено

уменьшением количества точечных контактов на единицу объема между частицами адсорбента – наполнителя и матрицы. В работах авторов [12 - 14, 22, 24, 92, 94, 95] также отмечалось уменьшение дефектности конечного адсорбирующего изделия и его упрочнение при использовании мелко и ультрадисперсных адсорбентов-наполнителей вследствие действия масштабного фактора и их механохимическому активированию.

В целом, рассматривая влияние степени дисперсности исходного адсорбента-наполнителя на свойства композиционных сорбционно-активных материалов, можно сделать вывод о целесообразности использования в производственном цикле частиц адсорбента-наполнителя дисперсностью 3-6 мкм. При использовании имеющегося технологического оборудования и выполнения всех перечисленных выше технологических операций при снижении дисперсности адсорбента-наполнителя ниже 3 мкм наблюдалось агломерирование частиц адсорбента в суспензии, что требовало проведения дополнительных технологических операций, усложняющих процесс, но не дающих существенного положительного эффекта в эксплуатационных характеристиках конечного КСАМ. Также было установлено, что увеличение дисперсности исходного порошка цеолита выше 6 мкм приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик получаемого адсорбирующего материала: при эксплуатации композиционных сорбционно-активных материалов в многократных циклах сорбция - десорбция наблюдается выпадение частиц цеолита из полимерной матрицы. Наблюдаемый эффект приводит к снижению кинетики процесса массопереноса сорбата в циклах сорбция - десорбция за счет блокировки транспортных пор адсорбента-наполнителя мелкодисперсной фракцией и роста гидравлического сопротивления газовому потоку.

3.1.7.2 Выбор соотношения адсорбент-наполнитель/полимерная матрица

Как хорошо известно из литературных источников, цитированных в аналитическом обзоре, одним из основных факторов, влияющих практически на все основные эксплуатационные характеристики получаемых адсорбирующих материалов (устойчивость к механическому воздействию, адсорбционные и эксплуатационные характеристики КСАМ, температурный интервал продолжительной эксплуатации, способы формования и многое другое) является соотношение адсорбент - наполнитель/полимерная матрица. В настоящем разделе будут представлены и прокомментированы только данные, устанавливающие взаимосвязь между соотношением адсорбент - наполнитель/полимерная матрица с механическими характеристиками композиционных сорбционно-активных материалов и кинетическими параметрами массопереноса сорбата, что позволит выбрать некий оптимальный интервал данного значения для рекомендации при дальнейшем производстве рассматриваемых в работе КСАМ. В качестве объекта исследований были выбраны композиционные сорбционно-активные материалы, полученные по методике п. 2.2.1 при дисперсности адсорбента - наполнителя 4 - 6 мкм и температуре удаления растворителя 50°C. Результаты данного массива экспериментов проиллюстрированы номограммой на рис. 3.10. Следует отметить, что для КСАМ, полученных с помощью других технологических приемов, изложенных в диссертационной работе, прослеживается аналогичная зависимость.

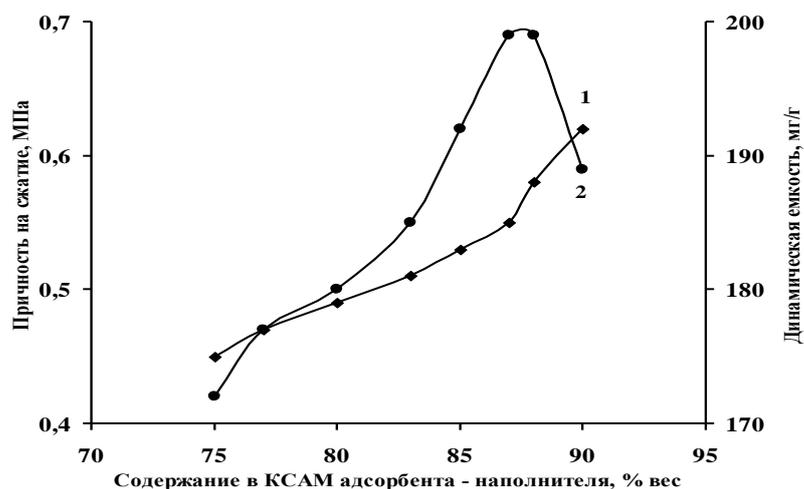


Рис. 3.10. Влияние содержания адсорбента-наполнителя на механическую прочность (кривая 1) и динамическую емкость по парам воды (кривая 2) КСАМ.

Из представленных результатов следует, что при увеличении в композиционных сорбционно-активных материалах содержания адсорбента-наполнителя улучшается их механическая устойчивость на сжатие. Объяснить это можно увеличением количества точечных контактов на единицу объема между частицами адсорбента-наполнителя и матрицы, о чем отмечалось в аналитическом обзоре. Однако при этом, как следует из приведенных в п. 3.1.2 данных, снижаются механические свойства КСАМ, определяемые значением модуля Юнга. Кроме того, в ходе исследования кинетики массопереноса сорбата полученных КСАМ в многократных циклах сорбция – десорбция, было установлено, что при содержании полимерной матрицы в готовом изделии меньше 10 % наблюдается выпадение частиц адсорбента – наполнителя из полимерной матрицы (эффект пылеобразования), приводящее к снижению кинетических параметров массопереноса сорбата.

Представляется крайне интересным отметить факт, что при увеличении содержания в составе полученных композиционных сорбционно-активных материалов адсорбента – наполнителя с 75 до 87 % массовых происходит рост основных кинетических параметров процесса массопереноса водяного пара

(сорбционная емкость, динамическая емкость, коэффициент использования равновесной динамической емкости и др.), как в статических, так и в динамических условиях, что, вероятно, связано с уменьшением толщины пленки полимерной матрицы, распределенной на поверхности адсорбента - наполнителя, и уменьшению тем самым диффузионного сопротивления. Однако дальнейшее увеличение содержания адсорбента - наполнителя приводит к снижению данных показателей. Причем это наблюдается у КСАМ, полученных с использованием всех описанных в работе методик.

Данный экспериментальный факт может быть объяснен уплотнением структуры композиционных сорбционно-активных материалов (уменьшение объема вторичных пор), приводящей к замедлению диффузии молекул сорбата в объем адсорбирующего материала.

Таким образом, резюмируя изложенный выше материал, можно утверждать, что при получении композиционных сорбционно-активных материалов для систем СЖО по предложенным методикам оптимальным является массовое соотношение адсорбент-наполнитель/полимерная матрица в пределах 80-88/20-12 соответственно. Увеличение содержания связующего в готовом КСАМ больше 20 % нецелесообразно, так как это не приводит к существенному росту прочности адсорбирующего материала, однако снижает его сорбционную емкость на единицу массы (результаты экспериментов, подтверждающие правомерность данных выводов подробно представлены в п. 3.1.5.2 и 3.1.5.3).

3.1.7.3 Выбор растворителя и обоснование его расхода на единицу конечного продукта при получении композиционных сорбционно-активных материалов

Важным фактором, влияющим как на параметры ХТП изготовления композиционных сорбционно-активных материалов, так и на качество конечного продукта, является содержание в исходной суспензии растворителя. Данный критерий определяет не только реологические свойства исходной суспензии,

влияющие на продолжительность и интенсивность ее перемешивания для гомогенизирования, условия и способы ее формования, но и продолжительность устойчивости системы в гомогенном состоянии. Последнее крайне важно для изготовления однородных по своему составу КСАМ и уменьшения их дефектности. Кроме того, количество растворителя и размер его молекул оказывает существенное влияние на формирование вторичной пористой структуры композиционных сорбционно-активных материалов в процессе его удаления на стадии сушки [159], что находится в тесной взаимосвязи с механическими свойствами КСАМ и кинетическими параметрами процессов массопереноса сорбата при их эксплуатации, о чем сообщалось выше. Для оценки влияния количества и природы растворителя на перечисленные выше факторы были проведены серии экспериментов с использованием в качестве растворителей диметилкетона (2-пропанон, ацетона) и метилэтилкетона (2-бутанон) при различных соотношениях растворитель/полимерная матрица. В качестве объекта исследований были использованы КСАМ, полученные по методике (п. 2.2.3) при дисперсности адсорбента - наполнителя 4 - 6 мкм и температуре удаления растворителя 50 и 80°C. В таблице 3.8 представлены результаты проведенных экспериментов.

Таблица 3.8

Влияние растворителя на механические и адсорбционные свойства композиционных сорбционно-активных материалов

Соотношение растворитель/полимерная матрица, мл/г	Диметилкетон		Метилэтилкетон		Температура удаления растворителя, °С
	Прочность на сжатие, МПа	Динамическая емкость, мг/г	Прочность на сжатие, МПа	Динамическая емкость, мг/г	
10/1	0,73	187	0,75	186	50
15/1	0,70	189	0,73	187	50
20/1	0,68	190	0,70	189	50
25/1	0,63	193	0,64	193	50
30/1	0,56	195	0,59	193	50
35/1	0,48	196	0,54	195	50
40/1	0,42	197	0,47	199	50
30/1	0,52	199	0,51	201	80

Из анализа представленных в таблице 3.8 данных можно сделать ряд выводов. Во-первых, при указанных выше условиях изготовления композиционных сорбционно-активных материалов замена ацетона на метилэтилкетон в качестве растворителя практически не оказывает влияния на механические и адсорбционные свойства КСАМ, однако существенно повышает их себестоимость. Причем это прослеживается для композиционных сорбционно – активных материалов, полученных при температурах удаления растворителей ниже и выше их температур кипения (температуры кипения диметилкетона и метилэтилкетона составляют 57°С и 79°С соответственно [160]). Во-вторых, оптимальным с точки зрения «цена - качество» для всех предложенных методик изготовления композиционных сорбционно-активных материалов является соотношение растворитель/полимерная матрица, находящееся в пределах 15-30 мл/1 г. Снижение количества растворителя ниже указанного значения не только ухудшает механические и адсорбционные свойства композиционных сорбционно-активных материалов, но и усложняет процесс формования КСАМ вследствие высокой вязкости получаемой суспензии. Первое может быть объяснено как уменьшением количества транспортных пор, образующихся при удалении растворителя (что вызывает рост диффузионного сопротивления и ведет к снижению кинетики массопереноса сорбата), так и неоднородностью структуры получаемых композиционных сорбционно-активных материалов вследствие неравномерного распределения частиц адсорбента - наполнителя в объеме матрицы. Увеличение количества растворителя выше указанного значения не приводит к кардинальному улучшению эксплуатационных характеристик КСАМ, однако отрицательно сказывается на их себестоимости и оказывает дополнительное негативное воздействие как на обслуживающий персонал, так и на окружающую среду.

3.1.7.4 Влияние температуры формования и сушки композиционных сорбционно-активных материалов на их эксплуатационные характеристики

В ходе проведения исследований по синтезу композиционных сорбционно-активных материалов и изучению их эксплуатационных характеристик была выявлена взаимосвязь между скоростью удаления растворителя на стадии сушки суспензии и некоторыми эксплуатационными характеристиками готового изделия. Это может быть объяснено тем, что растворитель играет важную роль не только на стадии формования композиционных сорбционно-активных материалов, определяя реологические свойства суспензии адсорбент-наполнитель/полимерная матрица и выполняя функцию пластификатора, но и активно влияет на формирование вторичной пористой структуры КСАМ, выступая в качестве порообразователя. Было установлено, что морфологические свойства вторичной пористой структуры композиционных сорбционно-активных материалов (а, следовательно, такие эксплуатационные параметры, как механическая прочность и кинетика массопереноса сорбата) находятся в тесной взаимосвязи со скоростью удаления растворителя, определяемой температурой формования и сушки КСАМ⁹. Поэтому была проведена серия экспериментов, направленных на выявление данной взаимосвязи. С этой целью по методике ¹⁴ (п. 2.2.3) были изготовлены образцы гранулированных КСАМ (соотношение адсорбент-наполнитель/связующее составляло 87/13), формование которых проводилось диспергированием в воду, нагретую до различных температур. Остальные технологические параметры изготовления КСАМ были неизменны. Полученные материалы были исследованы по описанным в п. 2.3.1.2 и 2.3.5 методикам с целью определения их механических (прочность на сжатие (σ)) и сорбционных характеристик (динамическая емкость). Взаимосвязь между температурой формования и данными параметрами проиллюстрирована номограммой на рис. 3.11.

¹⁴ Способ получения формованного сорбента: пат. 2446876 Рос. Федерация. № 2010136355/05; заявл. 30.08.2010, опубл. 10.04.2012, Бюл. № 10. 14 с.

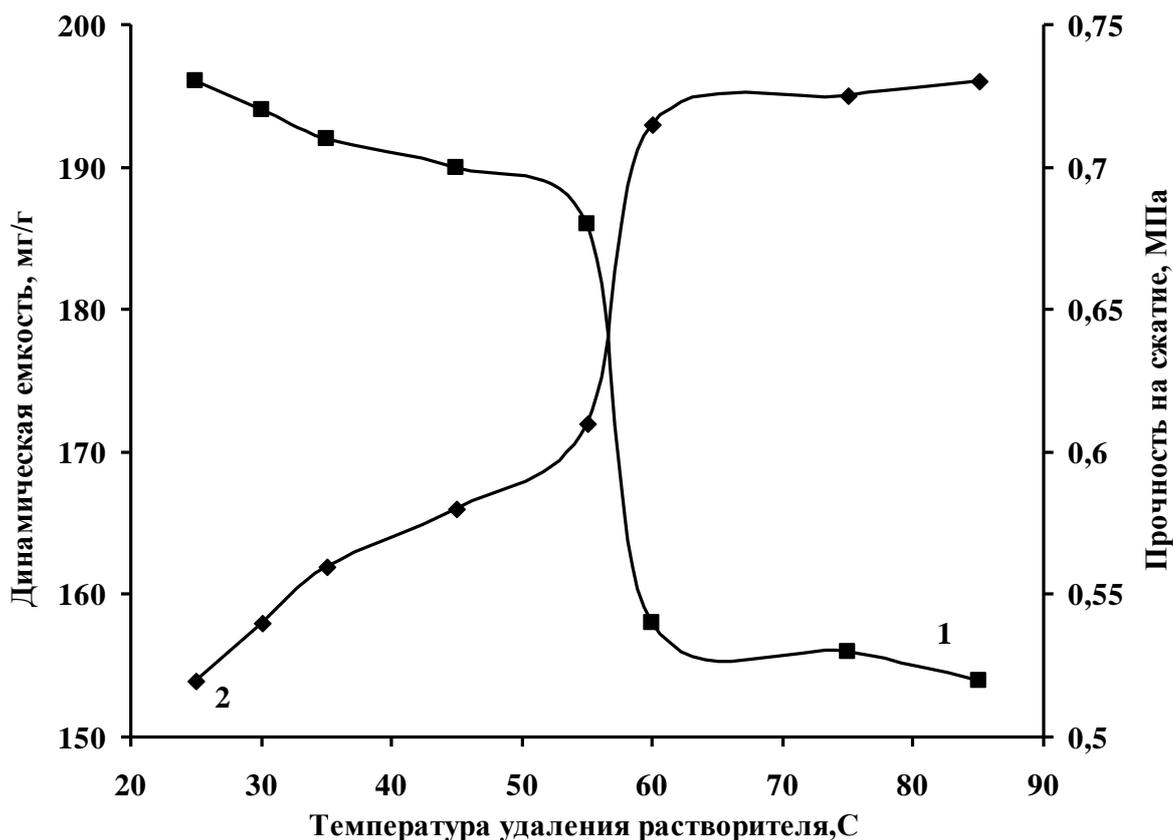


Рис. 3.11. Влияние температуры удаления растворителя на механическую прочность (кривая 1) и динамическую емкость по парам воды (кривая 2) КСАМ.

Представленные результаты свидетельствуют, что повышение температуры формирования с 25 до 57°C улучшает кинетику массопереноса сорбата изучаемыми образцами, в то время как механические свойства композиционных сорбционно-активных материалов падают. Причем интервал 55 - 57°C являются своеобразной реперной величиной, в которой наблюдается скачкообразное изменение указанных параметров. Дальнейшее увеличение температуры влияет на изменения механических и адсорбционных свойств КСАМ незначительно. Данный экспериментальный факт может быть объяснен тем, что в указанном температурном интервале происходит кипение ацетона, сопровождающееся его интенсивным выделением из формируемой суспензии. При этом происходит довольно резкий рост вторичных транспортных пор (увеличение объема КСАМ

до 2,5 - 3 раз по сравнению с исходной суспензией), оказывающее отрицательное влияние на механические свойства композиционных сорбционно-активных материалов и повышающие адсорбционные характеристики.

Таким образом, можно сделать вывод, что для изготовления композиционных сорбционно-активных материалов с высокими кинетическими параметрами процесса массопереноса сорбата в циклах сорбция - десорбция формование и сушку суспензии адсорбент- наполнитель/полимерная матрица в ацетоне необходимо осуществлять при температурах 55 - 60°C. Дальнейшее увеличение температуры не оказывает существенного влияния на адсорбционные характеристики КСАМ, однако приводит к росту ресурсозатратности при их производстве.

3.1.8 Изучение пористой структуры композиционных сорбционно-активных материалов

Исследования проводили методом адсорбции-десорбции паров азота по методике (п. 2.3.7).

В качестве объекта исследований использовались образцы листовых композиционных сорбционно-активных материалов, полученные по методике (п. 2.2.1). Также были исследованы образец кристаллита NaX (образец № 5) и образец промышленного гранулированного цеолитового адсорбента NaX-B-1Г, изготовленного в ОАО «Корпорация «Росхимзащита по ТУ 6-19-20-90 (образец № 6). Исходные данные образцов представлены в сводной таблице 3.9.

Таблица 3.9

Исходные данные исследуемых образцов адсорбирующих материалов

№ образца	Соотношение адсорбент-наполнитель/полимерная матрица, % масс	Температура удаления растворителя, °С	Соотношение растворитель/полимерная матрица, мл/г	Дисперсность исходного адсорбента-наполнителя, мкм	Истинная плотность, г/см ³
1	90/10	50	20	4	2,05
2	85/15	50	20	4	2,02
3	80/20	50	20	4	2,03
4	75/25	50	20	4	2,01
5	100	-	-	4	1,92
6	87/13	-	-	4	2,15

Примечание. В качестве растворителя во всех случаях был использован ацетон.

Результаты измерений представлены на рисунках 1 - 6 Приложения А.

Для всех исследованных образцов изотермы адсорбции азота (см. рис. 1 - 6 из приложения А) относятся к I структурному типу, в соответствии с классификацией IUPAC, характерному для микропористых адсорбентов, при этом отсутствуют существенные явления адсорбционного гистерезиса.

Адсорбционные свойства, рассчитанные исходя из модельного уравнения Дубинина – Радужкевича (ДР) [77, 124] при коэффициенте подобия (аффинности) $\beta = 0,3918$ представлены в таблице 3.10. Анализ полученных результатов показывает, что они являются немного заниженными относительно литературных данных [3, 77]. Так полученные значения предельного адсорбционного объема (W_0) и удельной поверхности (S) исходного кристаллита NaX (образец № 5) составляют соответственно 0,316 см³/г и 854,876 м²/г, что на 4,5 и 5,0 % меньше литературных данных (аналогичные показатели из [77] составляют 0,33 см³/г и 900 м²/г соответственно).

Таблица 3.10

Адсорбционные свойства цеолитовых адсорбентов

№ образца из таблицы 3.9	W_0 , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	E_0 , кДж/моль	Диаметр входного окна d, Å	Содержание цеолита, %
1	0,285	767,537	26,28	8,454	89,687
2	0,247	735,872	27,10	8,198	85,796
3	0,239	669,382	26,30	8,454	81,178
4	0,226	643,402	26,51	8,388	75,317
5	0,316	854,876	24,42	9,102	100,0
6	0,243	733,846	27,99	7,938	86,986

Наблюдаемое расхождение в определенных адсорбционных свойствах с литературными данными можно объяснить погрешностью эксперимента и различием свойств исходного кристаллита NaX, бывшего в распоряжении автора диссертационной работы и автора [77] (так диаметр входного окна исходного кристаллита NaX, использованного в данной работе составил 9,102 Å, в то время как в работе автора данная величина составляет 9,0 Å).

Значения характеристической энергии адсорбции (E_0) определенные исходя из уравнения ДР при коэффициенте аффинности $\beta = 0,3918$ примерно в 1,7 раза превышают аналогичный показатель взятый из литературных данных ($E_0 = 16,4$ КДж/моль [77]). Поэтому был проведен расчет E_0 по уравнению ДР при коэффициенте аффинности $\beta = 1$. Полученные данные представлены в таблице 3.11. При этом было установлено, что в среднем E_0 для протестированных образцов на 2,9% меньше значения приведенного в литературе, что объясняется погрешностью эксперимента и различием качества исходного кристаллита NaX, бывшего в распоряжении автора диссертационной работы и автора [77] образцов.

Таблица 3.11

Результаты расчета E_0 по уравнению ДР при коэффициенте аффинности

$$\beta = 1$$

	№ образца из таблицы 3.9					
	1	2	3	4	5	6
E_0 , КДж/моль	15,95	15,41	15,87	16,14	16,08	16,11

Любопытной особенностью полученных изотерм адсорбции-десорбции листовых цеолитовых адсорбентов оказалось аномальное антибатное поведение величины адсорбции с изменением относительного давления адсорбции (см. рис. 1-4 Приложения). Данные зависимости не могут быть обоснованы исходя из известных закономерностей адсорбционного равновесия, и связаны, по нашему мнению, с особенностями методики определения величины адсорбции на аппарате Nova-1200e и поведением полученных КСАМ при изменении абсолютного давления в измерительной ячейке аппарата.

Метод определения адсорбционного равновесия Nova-1200e основан на определении поданного объема газа в измерительную ячейку и соответствующего этому объему равновесного давления (волюмометрический метод). При этом в программе автоматически сохраняется калибровочная кривая $V_a = f(p)$, полученная для пустой ячейки, и кривая $V_b = f(p)$, рассчитываемая по уравнению (3.17) исходя из определенного в ходе предварительных операций объема образца

(V_0) или рассчитанного по введенным оператором значениям массы и плотности образца

$$V_b = V_a - \frac{\Delta p V_0 (1 + \alpha p)}{760} \frac{273,15}{77,4}, \quad (3.17)$$

где $\alpha = 6,65 \times 10^{-5} \text{ 1/торр}$ - коэффициент реальности для азота.

Истинная величина объема адсорбции - десорбции (кривая V_{ad}) определяется путем вычитания кривой V_b из измеренного объема, поданного газа (кривая V). Данный алгоритм определения иллюстрирует рис. 3.12.

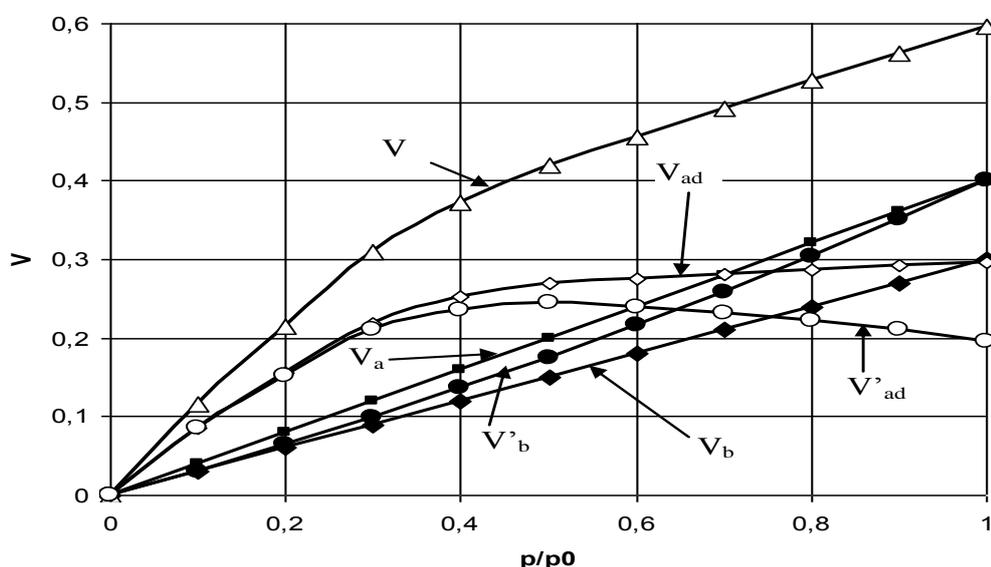


Рис. 3.12 Схема определения адсорбционно-десорбционного равновесия.

Реализация данной схемы расчета предполагает выполнение условия $V_0 = const$.

В случае измерения адсорбционного равновесия для листовых КСАМ существует возможность изменения их объема ($V_0 \neq const$) под воздействием изменения абсолютного давления в ячейке, так как они характеризуются высокой эластичностью. В результате рассчитываемая по уравнению (3.17) при росте давления в измерительной ячейке кривая $V_b = f(p)$ дает завышенные значения

объема (кривая $V'_b = f(p)$) так как выполняется равенство

$$V'_b = V_a - \frac{\Delta p(V_0 - \Delta V_0)(1 + \alpha p)}{760} \frac{273,15}{77,4}, \quad (3.18)$$

что в свою очередь приводит к занижению фактически адсорбированного объема газа ($V'_{ad} = V - V'_b$).

Величина ΔV_0 может быть найдена по закону Гука

$$p = K \frac{\Delta V_0}{V_0}, \quad (3.19)$$

где $K = \frac{E}{3(1-2\mu)}$ - модуль всесторонней объемной упругости; E - модуль Юнга; μ

- коэффициент Пуассона.

Отсюда

$$\Delta V_0 = \frac{pV_0}{K} = \frac{3pV_0(1-2\mu)}{E}. \quad (3.20)$$

Таким образом, учет зависимости (3.20) при построении кривой V_b позволит нейтрализовать ошибку измерения, вызванную изменением объема образца. Однако для расчета величины ΔV_0 необходимы проведения измерения механических свойств образцов - определение величин модуля Юнга (E) и коэффициента Пуассона (μ). Последняя величина достаточно трудно определяема из эксперимента, поэтому целесообразно решение задачи без привлечения дополнительных экспериментальных исследований.

Данная задача может быть решена на основе априорных знаний об адсорбционном равновесии для исследуемых образцов. Полагая, что кривая изотермы адсорбции - десорбции определяется собственно процессом установления адсорбционного равновесия, подчиняющегося уравнению ДР и изменением объема образца в измерительной ячейке, можно записать

$$a = a_0 \exp\left(-\frac{BT^2}{\beta^2}(\log(p_0/p))^2\right) + a_0(1 - \exp(k_0 p)), \quad (3.21)$$

или после логарифмирования

$$\ln(a) = \ln(a_0) + \left(-\frac{BT^2}{\beta^2} (\log(p_0/p))^2 \right) - k_0 p. \quad (3.22)$$

Представляем уравнение (3.22) в виде линейного алгебраического уравнения вида

$$y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3, \quad (3.23)$$

В данном уравнении $y = \ln(a)$; $a_1 = 1$; $a_2 = -\frac{T^2}{\beta^2} (\log(p_0/p))^2$; $a_3 = -p$; $x_1 = \ln(a_0)$; $x_2 = B$; $x_3 = k_0$. Уравнение (3.23) содержит 3 неизвестные для нахождения которых необходимо решить три уравнения, т.е. будем искать решение из трех уравнений

$$\left. \begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 &= y_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 &= y_2 \\ a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 &= y_3 \end{aligned} \right\}, \quad (3.24)$$

В качестве значений y_i берутся три значения $a_i = f(p/p_0)$ на отрезке $[p_a, p_b]$ на котором соблюдается условие $f'(p_a/p_0) \times f'(p_b/p_0) < 0$ при $p/p_0 < 0,35$. В результате решения для всех четырех листовых КСАМ были определены значения k_0 и a_0 , представленные в таблице 3.12.

Таблица 3.12

Значения k_0 для листовых КСАМ

№ образца из таблицы 3.9	$k_0, \left(\frac{1}{\text{отн.ед.}} \right)$	$a_0, \left(\frac{\text{см}^3}{\text{г}} \right)$
1	0,115	0,244
2	0,166	0,213
3	0,167	0,205
4	0,214	0,195

С использованием полученных значений k_0 и a_0 были перестроены изотермы адсорбции-десорбции в соответствии с уравнением

$$a^* = a + a_0(1 - \exp(-k_0 p)). \quad (3.25)$$

Полученные изотермы представлены на рис. 7-10 Приложения. По исправленным изотермам был произведен пересчет адсорбционных характеристик листовых композиционных сорбционно-активных материалов (таблицы 3.13 и 3.14).

Таблица 3.13

Результаты измерения адсорбционных свойств адсорбирующих материалов

№ образца из таблицы 3.9	W_0 , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	E_0 , КДж/моль	d , Å	Содержание цеолита, %
1	0,308	844,291	16,75	8,95	89,687
2	0,267	809,460	16,18	9,256	85,796
3	0,258	736,486	16,67	9,388	81,178
4	0,244	707,752	16,95	9,306	75,317
5	0,316	854,876	16,08	9,102	100,0
6	0,243	733,846	16,11	7,938	86,986

Примечание: расчет E_0 проведен из уравнения ДР при коэффициенте аффинности $\beta = 1$.

Таблица 3.14

Характеристики вторичной пористой структуры адсорбирующих материалов, определенные по методу ВЈН [77] для изотерм десорбции паров азота

№ образца из таблицы 3.9	$V_{мезо}$, см ³ /г	$S_{мезо}$, м ² /г	$d_{мезо}$, нм
1	0,007	5,324	4,333
2	0,014	10,305	3,504
3	0,017	11,251	2,787
4	0,019	14,480	3,143
5	0,021	10,509	3,114
6	0,016	4,68	1,911

Представляется крайне интересным отметить тот факт, что для исследованных образцов композиционных сорбционно-активных материалов наблюдается тенденция роста объема мезопор и их площади при увеличении содержания адсорбента - наполнителя в КСАМ с 75 до 85 %, после чего происходит снижение данных параметров. Таким образом, полученные результаты полностью подтверждают правомерность высказанной ранее гипотезы о характере зависимости вторичной пористой структуры полученных композиционных сорбционно-активных материалов от соотношения адсорбент – наполнитель/полимерная матрица, построенной на основании результатов исследований кинетики массопереноса сорбата (п. 3.1.7.2).

Полученные значения k_0 и a_0 могут быть использованы для определения значений коэффициента Пуассона при известных значениях модуля Юнга. Для

этого запишем

$$k'_0 p = a_0 (1 - \exp(-k_0 p)), \quad (3.26)$$

и выразим k'_0 в размерности $\left(\frac{\text{см}^3}{\text{г} \times \text{МПа}}\right)$. Результаты расчета представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15

Результаты расчета k'_0

№ образца из таблицы 3.9	$k'_0, \left(\frac{\text{см}^3}{\text{г} \times \text{отн. ед.}}\right)$	$k'_0, \left(\frac{\text{см}^3}{\text{г} \times \text{МПа}}\right)$
1	$1,75 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-6}$
2	$4,93 \times 10^{-4}$	5×10^{-5}
3	0,0138	0,0014
4	0,41056	0,0416

Теперь воспользуемся уравнением (3.20) и запишем

$$k'_0 p = \frac{3pV_0(1-2\mu)}{m_0 E}, \quad (3.27)$$

где m_0 - масса образца.

Отсюда

$$k'_0 = \frac{3V_0(1-2\mu)}{m_0 E} = \frac{3\rho_0(1-2\mu)}{E} \quad (3.28)$$

или запишем для μ

$$\mu = \left(1 - \frac{Ek'_0}{3\rho_0}\right) / 2. \quad (3.29)$$

Результаты расчета для известных значений E , определенных из механических испытаний представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16

Результаты расчета механических свойств листовых композиционных сорбционно-активных материалов

№ образца из таблицы 3.9	$E, \text{МПа}$	μ
1	2	0,5000
2	4,7	0,4998
3	7,3	0,4991
4	10	0,4652

Полученные на основании проведенных расчетов значения модуля Юнга хорошо согласуются со значениями данной величины, полученными ранее на основании исследований механической прочности композиционных сорбционно-активных материалов (п. 3.1.2), что свидетельствует о корректности сделанных выше предположений и допущений.

3.1.9 Исследование теплопроводности композиционных сорбционно-активных материалов

Одним из основных параметров адсорбирующих материалов, на котором базируются расчёты стадий регенерации и охлаждения, является теплопроводность. Чем выше теплопроводность адсорбирующего материала, тем меньше времени (и, соответственно, энергии) требуется для проведения стадии его термической десорбции.

С этой точки зрения представляет интерес исследование данного параметра разработанных композиционных сорбционно-активных материалов и их сравнение с аналогичными параметрами для промышленных адсорбирующих материалов, в частности для гранулированного цеолита NaX-B-1Г (ТУ 6-16-20-90).

При определении теплопроводности композиционных сорбционно-активных материалов была использована оригинальная методика оценки данной величины и специально изготовленная автоматизированная измерительная установка, позволяющая, в отличие от промышленных приборов для определения теплопроводности, проводить измерения данного параметра для образцов, не обладающих практически гладкой поверхностью (к которым относятся все КСАМ) [132 - 134]. Исследования проводили по методике (п. 2.3.8).

В качестве объекта исследований были использованы образцы адсорбирующих материалов массой 1,0 - 1,1 г. Как хорошо известно из теории адсорбции, существенные коррективы в значение эффективного коэффициента

теплопроводности могут вносить такие факторы, как теплопроводность среды проведения эксперимента, теплопроводность сорбата и конвекция тепла десорбатом, выделяющимся на стадии регенерации из твердой фазы [3, 77]. Поэтому для нивелирования данных факторов все эксперименты по определению теплопроводности изучаемых образцов проводили в вакууме после проведения стадии десорбции.

Исследуемые образцы содержали в своем составе по 80 % массовых адсорбента - наполнителя (кристаллита NaX) и 20 % массовых связующего – фторопласта для композиционных сорбционно-активных материалов и глины для NaX-B-1Г. Образцы КСАМ были изготовлены по описанной в п. 2.2.1 методике.

Результаты проведенных экспериментов по определению теплопроводности адсорбирующих материалов представлены на рис. 3.13.

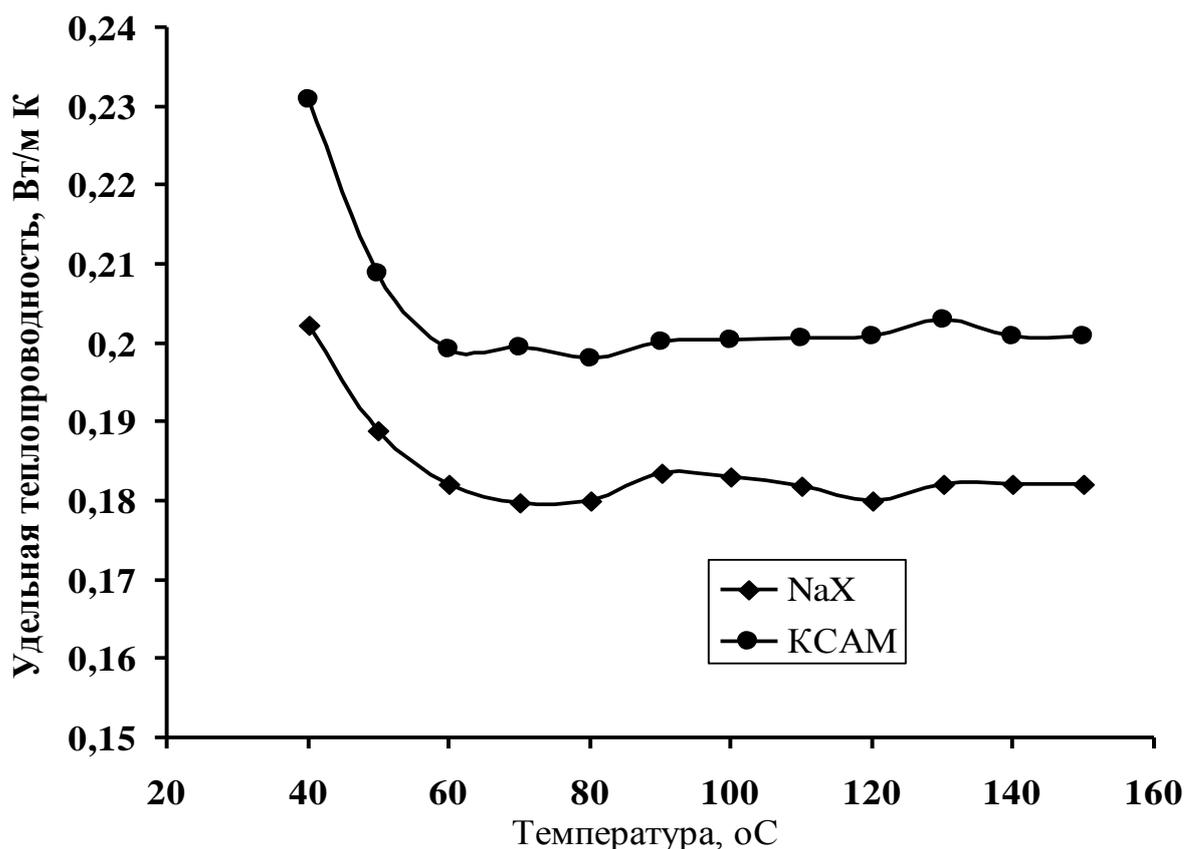


Рис. 3.13. Удельная теплопроводность листового КСАМ и гранулированного цеолита NaX-B-1Г.

Из представленных графических данных наглядно видно, что теплопроводность полученных композиционных сорбционно-активных материалов на 25 - 30 % выше, чем у серийного цеолита NaX-B-1Г.

Следующая серия экспериментов была направлена на выявление взаимосвязи между теплопроводностью композиционных сорбционно-активных материалов и содержанием в их составе адсорбента-наполнителя. В качестве объекта исследований были выбраны листовые композиционные сорбционно-активные материалы, полученные по описанной в п. 2.2.1 методике при дисперсности адсорбента – наполнителя 4 - 6 мкм и температуре удаления растворителя 50°C. Теплопроводность адсорбирующих материалов в данной серии экспериментов регистрировали при 80°C. Полученные результаты проиллюстрированы на рис. 3.14.

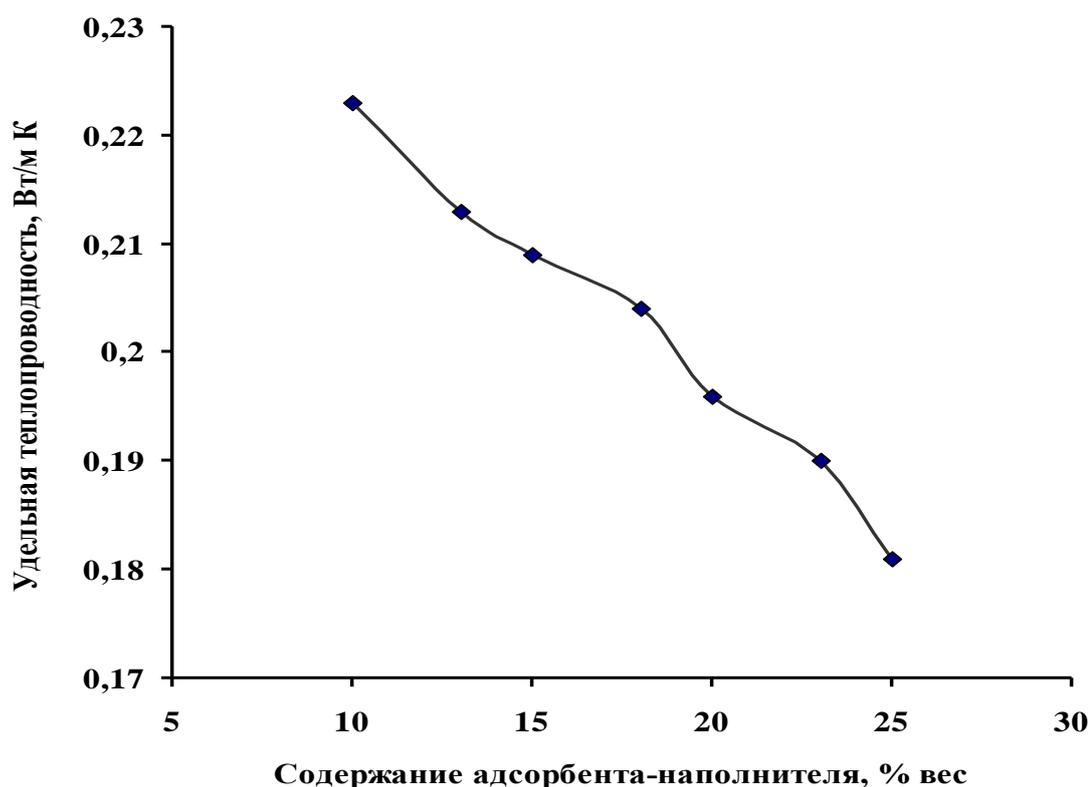


Рис. 3.14. Зависимость удельной теплопроводности листового КСАМ от содержания адсорбента-наполнителя

Из приведенных результатов следует, что при увеличении в композиционных сорбционно-активных материалов содержания адсорбента-наполнителя с 75 до 90 % массовых улучшаются их теплопроводность, что обусловлено уменьшением количества и объема транспортных пор, заполненных воздухом – плохим проводником тепла. Данный вывод хорошо согласуется с данными, полученными при изучении пористой структуры КСАМ и представленными в п. 3.1.8.

ВЫВОДЫ

1. Обоснован и осуществлен выбор композиции адсорбент-наполнитель/полимерная матрица при синтезе КСАМ для систем СЖО. Показано, что в качестве исходных адсорбентов-наполнителей целесообразно использование кристаллических цеолитов дисперсностью 3-6 мкм, а в качестве полимерной матрицы - фторпроизводных этилена $[-CF_2 - CF_2 -]_n$ (фторопластов). Установлено, что в качестве реологической добавки, необходимой для улучшения пластичности композиции на стадии формования сырого изделия оптимально использовать диметилкетон (ацетон).

2. Впервые произведен выбор оптимальных технологических параметров процесса получения КСАМ на основе кристаллита NaX и фторопласта марки «Ф-42В». Установлено, что весовое соотношение адсорбент-наполнитель/полимерная матрица должно составлять 80-87/20-13, соотношение растворитель/полимерная матрица - 15-30 мл/г соответственно, удаление растворителя целесообразно проводить при 55-57°C.

3. Методом газовой хроматографии изучен спектр веществ, выделяющихся при термическом воздействии на полученные композиционные сорбционно-активные материалы. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что разработанные материалы удовлетворяют действующим санитарно-гигиеническим нормам.

4. Впервые методами СЭМ, ДТА и др. проведено комплексное исследование таких физико-химических свойств полученных КСАМ как устойчивость к термическому и механическому воздействию, проведены морфологические исследования и оценена кинетика процессов массопереноса сорбата в циклах сорбция – десорбция.

5. Анализ кривых ДТА, зарегистрированных в температурном интервале 80-280°C свидетельствует, что в процессе десорбции энергия затрачивается только на одну стадию - отрыв молекул адсорбата от поверхности адсорбента. Корректность данного утверждения подтверждается тем фактом, что кривые ДТА и ДТГ

десорбции воды из кристаллита NaX и КСАМ практически тождественны, что свидетельствует об отсутствии влияния матрицы из фторопласта и диффузии адсорбата во вторичной пористой структуре адсорбирующих материалов на величину энергии активации процесса десорбции. Данный вывод так же подтверждает отсутствие влияния дисперсности кристаллита NaX на основные кинетические параметры процесса десорбции.

6. Разработана оригинальная методика оценки основных кинетических параметров процесса десорбции воды КСАМ на основании обработки результатов их исследований методами ДТА и ДТГ, зарегистрированных в неизотермических условиях. Установлено, что энергия активации процесса десорбции водяного пара кристаллитом NaX и КСАМ составила $89,4 \pm 1,2$ кДж/моль и $89,35 \pm 0,95$ кДж/моль, предэкспотенциальный множитель составляет $k_0 = (1,2955 \pm 0,1605) \cdot 10^{10} \text{мин}^{-1}$ и $k_0 = (1,158 \pm 0,053) \cdot 10^{10} \text{мин}^{-1}$, а порядок реакции $1,02 \pm 0,02$ и $1,02 \pm 0,03$ соответственно, что свидетельствует о протекании процесса десорбции водяного пара данными сорбирующими материалами по кинетическому закону, близкому к первому порядку. Практическое тождество значений энергии активации, предэкспотенциального множителя и порядка реакции, полученные для кристаллита NaX и КСАМ, свидетельствуют о корректности принятых допущений о механизме процесса десорбции и факторах, влияющих на данный процесс.

7. Проведены сравнительные испытания полученных КСАМ с серийным адсорбирующим материалом NaX-B-1Г и доказано их превосходство по критерию динамической активности по парам воды (на $\sim 20 - 40 \%$).

8. Найдена взаимосвязь между условиями синтеза и основными эксплуатационными характеристиками получаемых КСАМ и проведены исследования в направлении прогнозирования состав - свойства полученных материалов.

9. Разработана и введена в эксплуатацию пилотная установка получения КСАМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
2. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе / Под общ. ред. д.т.н. В. М. Мухина. М.: Руда и металлы, 2003. 278 с.
3. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
4. Минеральное сырье. Цеолиты / А. С. Михайлов [и др.]. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. 30 с.
5. Мовсумзаде Э. М., Павлов М. Л., Успенский Б. Г., Костина Н. Д. Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение. Уфа: Реактив, 2000. 229 с.
6. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка, 1973. 200 с.
7. Неймарк И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.
8. Марченко Л. А. Неорганические сорбенты на основе гидроксидов металлов и их систем: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2003. 24 с.
9. Никольский Б. П., Романков П. Г. Иониты в химической технологии. Л.: Химия, 1982. 416 с.
10. Гольбрайх Л. С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соровский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 1. С. 51–56.
11. Прикшане А. Э. Хелатообразующие сорбенты на целлюлозе: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига, 1990. 19 с.
12. Белоцерковский Г. М., Ивахнюк Г. К., Федоров Н. Ф., Бабкин О. Э. Основные принципы получения композиционных сорбционно – активных материалов // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. Вып. 2. С. 283-287.
13. Белоцерковский Г. М. Адсорбенты, их получение, свойства и

применение. Л.: Наука. 1971. 192 с.

14. Белоцерковский Г. М., Мальцева Н. В. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука. 1985. С. 35–41.

15. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Наука, 2002. 413 с.

16. Колосенцев С. Д. Получение силикагелей способами ионного обмена; изучение их пористой структуры и адсорбционных свойств: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1986. 20 с.

17. Романов Ю. А. Получение сорбента гранулированием дисперсий технического гидроксида и оксида и изучение его свойств: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1981. 20 с.

18. Способ грануляции адсорбентов: авт. свид. 196718 СССР. № 1063345/23-26; заявл. 22.03.66; опубл. 31.05.67, Бюл. № 12. 3 с.

19. Способ получения поглотителя аммиака: авт. свид. 1271559 СССР. № 3733724/31-26; заявл. 11.03.84; опубл. 23.11.86, Бюл. № 43. 2 с.

20. Импрегнированный формованный осушитель воздуха: авт. свид. 1452566 СССР. № 4172850/31-26; заявл. 04.01.87; опубл. 23.01.89, Бюл. № 3. 3 с.

21. Заикин А. Е., Галиханов М. Ф. Основы создания полимерных композиционных материалов. Казань: Изд-во Казан. гос. тех. ун-та, 2001. 140 с.

22. Григорьева Л. В. Получение, свойства и применение композиционных сорбирующих изделий на основе минеральных сорбентов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2001. 18 с.

23. Федоров Н. Ф., Ивахнюк Г. К., Гаврилов Д. Н. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. 114 с.

24. Ивахнюк Г. К., Бабкин О. Э., Белоцерковский Г. М., Федоров Н. Ф. Классификация технологий композиционных сорбционно-активных материалов и эксплуатационные особенности их физических свойств // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. Вып. 2. С. 462-464.

25. Самонин В. В., Подвязников М. Л., Никонова В. Ю., Спиридонова Е. А., Шевкина А. Ю. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. СПб.: Наука, 2009. 271 с.

26. Самонин В. В., Федоров Н. Ф. К вопросу обоснования подбора исходных компонентов для получения композиционных сорбирующих материалов по технологии наполненных полимеров // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. Вып. 1 С. 51-54.

27. Федоров Н. Ф., Ивахнюк Г. К., Самонин В. В., Подвязников М. Л., Нилова М. И. Связь состояния полимерной системы со свойствами композиционных сорбирующих материалов на полимерной матрице // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63. Вып. 5. С. 1054-1059.

28. Панова Л. Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Саратов: Изд-во Сарат. гос. техн.ун-та, 2002. 72 с.

29. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 200 с.

30. Солодовник В. Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980. 250 с.

31. Мальцева Н. В. Формирование сорбентов на основе гиббсита и регулирование их пористой структуры: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1986. 20 с.

32. Способ получения адсорбента в виде микрокапсул и блоков: авт. свид. 1669537 СССР. № 4714389/26; заявл. 03.07.89; опубл. 15.08.91, Бюл. № 30. 3 с.

33. Самонин В. В., Федоров Н. Ф. К вопросу обоснования подбора исходных компонентов для получения композиционных сорбирующих материалов по технологии наполненных полимеров // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. Вып. 1. С. 51–54.

34. Семчиков Ю. Д., Жильцов С. Ф., Кашева В. Н. Введение в химию полимеров. М.: Высшая школа. 1998. 151 с.

35. Тугов И. И., Костыркина Г. И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 432 с.

36. Синтетические цеолиты. Под ред Дубинина М. А. М.: Наука, 1962. 287 с.
37. Mamunya Ye. P., Shtompel V. I., Lebedev E. V., Pissis P., Kanapitsas A., Boiteux G. Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites on organic and inorganic components // *European Polymer Journal*. 2004. № 10. P. 2323–2331.
38. Федоров Н. Ф., Ивахнюк Г. К., Бабкин О. Э. Композиционные сорбирующие материалы на основе ультрадисперсных порошков // *Журнал прикладной химии*. 1992. Т. 65. Вып. 6. С. 1283–1286.
39. Федоров Н. Ф., Ивахнюк Г. К., Бабкин О. Э. Адсорбенты на основе ультрадисперсных порошков и их структура. // *Журнал прикладной химии*. 1990. Т. 63. Вып. 4. С. 787–791.
40. Федоров Н. Ф., Ивахнюк Г. К., Бабкин О. Э., Капитоненко З. В., Козлов А. Г., Васильева Т. И. Пористая структура и адсорбционные свойства сорбентов на основе технического углерода // *Сорбенты и сорбционные процессы: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: 1989. С. 3–7.*
41. Ивахнюк Г. К., Бабкин О. Э. Пористая структура специальных материалов из ультрадисперсных порошков нитрида // *Сорбенты и сорбционные процессы: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: 1989. С. 7–11.*
42. Ивахнюк Г. К. Адсорбционные свойства адсорбентов на основе ультрадисперсных порошков неорганических веществ и ультрадисперсных порошков нитрида // *Сорбенты и сорбционные процессы: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: 1990. С. 3–13.*
43. Рачковская Л. Н. Углерод минеральные адсорбенты для медицины. Новосибирск: СО РАСХН. 1996. 342 с.
44. Эмульсия типа «масло в воде», носитель на ее основе и фармацевтическая композиция: пат. 2131266 Рос Федерация. № 96117465/14; заявл. 06.02.1995; опубл. 10.06.1999. 14 с.
45. Absorbent articles and methods for their preparation: пат. 4017653А США. № 05/573,661; заяв. 9.05.74; опубл. 1.05.75. 7 с.
46. Lithium nitride of increased conductivity, method for its preparation, and its

use: пат. 4421163А США. № 06/282,487; заявл. 13.07.81; опубл. 20.12.83. 4 с.

47. Composite wound dressing: пат. 4373519А США. № 06/277,990; заявл. 26.06.81, опубл. 15.02.83. 11 с.

48. Ранозаживляющий материал: пат. 2228203 Рос. Федерация. № 2002109408/15; заявл. 12.04.2002; опубл. 20.11.2003, Бюл. № 32. 4 с.

49. Способ получения полимерного гемосорбента: пат. 1602022 Рос. Федерация. № 4430951/05; заявл. 26.05.88; опубл. 20.05.95. 6 с.

50. Медицинский материал и изделия на его основе: пат. 2249467 Рос. Федерация. № 2002131487/15; заявл. 25.11.2002; опубл. 10.04.2005, Бюл. № 10. 9 с.

51. Medicinal emulsions: пат. 0391369 EP. № 19900106397; заявл. 4.04.90; опубл. 31.08.94. 21 с.

52. Медицинская многослойная повязка и изделия на его основе: пат. 2240140 Рос. Федерация. № 2002133111/15; заявл. 11.12.2002; опубл. 10.07.2004, Бюл. № 19. 6 с.

53. Швец Д. И. Полифункциональные сорбенты для решения проблемы зоны отчуждения. [Электронный ресурс] URL:<http://www.nbuu.gov.ua/books/2006/chernobyl/shd.pdf> (дата обращения: 12.04.2011).

54. Способ сорбционного извлечения радионуклида цезия из водных сред: пат. 2135278 Рос. Федерация. № 97108350/25; заявл. 20.05.97; опубл. 27.08.99, Бюл. № 24. 8 с.

55. Стрелко В. В. Использование модифицированных силикополиметилсилоксанов для извлечения ионов цезия из водных растворов // Журнал прикладной химии. 1992. Т.65. № 1. С. 102-107.

56. Способ сорбционного извлечения цезий из природных и технологических вод: пат. 2065629 Рос. Федерация. № 9393038220; заявл. 26.07.93; опубл. 27.07.95. 6 с.

57. Способ очистки от радионуклидов водной технологической среды атомных производств: пат. 2399974 Рос. Федерация. № 2009119000/06; заявл.

19.05.2009; опублик. 20.09.10, Бюл. № 26. 8 с.

58. Removal of radioactive contaminants from aqueous mining effluent: пат. 19642839 Германия. № 1996142839; заявл. 17.10.96; опублик. 27.08.98. 10 с.

59. Decontamination of radioactive solutions: пат. 1034817 Великобритания. № 19620025004; заявл. 29.06.62; опублик. 06.07.66. 2 с.

60. Регенеративный продукт для изолирующих дыхательных аппаратов: пат. 2335316 Рос. Федерация. № 2007116251/15; заявл. 28.04.2007; опублик. 10.10.2008, Бюл. № 28. 8 с.

61. Регенеративный патрон изолирующего дыхательного аппарата: пат. 2414941 Рос. Федерация. № 2009147998/12; заявл. 23.12.2009; опублик. 27.03.2011, Бюл. № 9. 9 с.

62. Способ получения регенеративного продукта: пат. 2472556 Рос. Федерация. № 2011136590/05; заявл. 02.09.2011; опублик. 20.01.2013, Бюл. № 2. 11 с.

63. Система регенерации воздуха: пат. 2516017 Рос. Федерация. № 2012154543; заявл. 14.12.2012; опублик. 20.05.2014, Бюл. № 14. 6 с.

64. Дыхательный аппарат: пол. модель 156721 Рос. Федерация. № 2015115645/12; заявл. 24.04.2015; опублик. 10.11.2015, Бюл. № 31. 2 с.

65. Респиратор: пол. модель 159549 Рос. Федерация. № 2015115179/12, заявл. 22.04.2015; опублик. 10.02.2016, Бюл. № 4. 2 с.

66. Способ получения сорбента для очистки питьевой воды: пат. 2393012 Рос. Федерация. № 2009101755/15; заявл. 21.01.2009, опублик. 27.06.2010, Бюл. № 18. 5 с.

67. Фильтры с улучшенной проницаемостью и возможностями удаления вирусов: пат. 2356599 Рос. Федерация. № 2006138432/15; заявл. 20.06.2008; опублик. 27.05.2009, Бюл. № 15. 22 с.

68. Способ сорбционной водоподготовки питьевой воды: пат. 2326823 Рос. Федерация. № 2006142598/15; заявл. 01.12.2006; опублик. 20.06.2008, Бюл. № 17. 5 с.

69. Способ очистки воды от железа: пат. 2255049 Рос. Федерация. № 2004113261; заявл. 29.04.2004; опублик. 27.06.2005, Бюл. № 18. 6 с.

70. Replaceable integrated water filtration and sterilization cartridge and assembly therefore: пат. 5573666А США. № 08/406338; заявл. 15.03.95; опубл. 12.11.96. 20 с.

71. Filtering devices: пат. 6997976А США. № 10/641174; заявл. 14.08.2003; опубл. 14.02.2006. 5 с.

72. Agglomerates based on active charcoal, their process of preparation and their use as adsorption agents: пат. 6277179А США. № 09/338582; заявл. 23.05.98; опубл. 21.08.2001. 7 с.

73. Home water purification system: пат. 0616975 EP № 19940302024; заявл. 22.03.94; опубл. 02.08.95. 22 с.

74. Home water purification system: пат. 0616975 Великобритания № 1992087654; заявл. 12.02.92; опубл. 21.12.93. 22 с.

75. Die Anmeldung betrifft eine Vorrichtung zur Entfernung gelöster Metalle, insbesondere Eisen und Mangan, aus dem Grundwasser: Патент 10022212 Германия. № 2000122212; заявл. 6.05.2000; опубл. 15.11.2001. 8 с.

76. Die Erfindung betrifft Verfahren zur Wasserreinigung, insbesondere Grundwasserreinigung sowie eine Vorrichtung zur Reinigung von Grundwasser mit verschiedenen Verunreinigungen: Пат. 19732416 Германия. № 1997132416; заявл. 28.07.97; опубл. 04.02.99. 6 с.

77. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 240 с.

78. Corma A. Adsorption in technology hydrocarbon // Chemical Reviews. 1997. V. 97. P. 2373-2420.

79. Yang R. T. Adsorbents: fundamentals and applications. N. Y.: Wiley-Interscience, 2003. 410 p.

80. Aristov Yu. I. Novel materials for adsorptive heat pumping and storage: screening and nanotailoring of sorption properties // Journal of Chemical Engineering of Japan. 2007. V.40. № 13. P. 1241–1251.

81. Лукин В. Д., Анцыпович И. С. Регенерация адсорбентов. Л.: Химия, 1983. 248 с.

82. Method and apparatus for fractionating gaseous by adsorption: пат. 2944627 США. № 19580714780; заявл. 12.02.58; опубл. 12.07.60. 22 с.

83. Шумяцкий Ю. И. Адсорбционные процессы // Химическая промышленность за рубежом. 1967. № 7. С. 60–75.

84. Bansal R. Ch., Donnel J.–В., Stoecli F. Active Carbon. N.Y., Basel: Marcel Dekker, 1988. p. 214.

85. Справочник азотчика. М.: Химия, 1967. С. 343–476.

86. Roes A. W., Swaaij W. P. M. Hydrodynamic behavior of gas-solid counter-current packed column at trickle flow // Chemical Engineering Journal. 1979. V. 17. P. 81-89.

87. Westerterp K. R., Kuczynski M. A model for a counter current gas-solid trickle flow reactor for equilibrium reactions // Chemical Engineering Science Journal. 1987. V. 42. P. 1871-1885.

88. Приоритетные направления развития техники, науки и технологий в Российской Федерации: Утв. Президентом РФ 21 мая 2006 г., Пр-843 [Электронный ресурс]. URL: http://www.extech.ru/l:brary/spravo/razv_sci.php (дата обращения: 17.03.2008).

89. Об утверждении перечня технологий, имеющих важное социально-экономическое значение или важное значение для обороны страны и безопасности государства: Распоряжение Правительства Рос. Федерации от 25 авг. 2008 г. № 1243-р // Собрание законодательства Рос. Федерации. 2008. № 35. ст. 4068. С. 11092-11093.

90. Путин С. Б., Самарин В. Д. Комплексная система химической безопасности России: теоретические основы и принципы построения. М.: Машиностроение, 2010. 280 с.

91. Ruthven D. M., Faroog S., Knaebel K. Pressure Swing Adsorption. N.Y.: VCH, 1994. p. 435.

92. Adsorbing material comprised of porous functional solid incorporated in a polymer matrix: пат. 1323468 EP. № 20010131056; заявл. 31.12.01; опубл. 02.07.03.

21 с.

93. Adsorbant zeolitique a liant organique: пат. 2939330 Франция. № 20080058293; заявл. 05.12.08; опубл. 11.06.10. 23 с.

94. Transparent zeolite – polymer hybrid material with tunable properties: пат. 7655300А США. № 11/823975; заявл. 29.07.07; опубл. 02.02.10. 7 с.

95. Поглощающие системы, содержащие активную фазу, внедренную в пористый материал, распределенный в средстве с низкой проницаемостью: пат. 2390378 Рос. Федерация. № 2008107714/15; заявл. 18.07.2006; опубл. 27.05.2010, Бюл. № 15. 3 с.

96. Mamunya Ye.P., Shtompel V. I., Lebedev E.V., Pissis P., Kanapitsas A., Boiteux G. Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites on organic and inorganic components // European Polymer Journal. 2004. № 10. P. 2323–2331.

97. Aristov Yu. I. Novel materials for adsorptive heat pumping and storage: screening and nanotailoring of sorption properties // Journal of Chemical Engineering Japan. 2007. V.40. № 13. P.1241–1251.

98. Extraction and concentration of a gas component: пат. 5082473А США. № 07/557,132; заявл. 23.07.90; опубл. 21.01.92. 34 с.

99. Modular pressure swing adsorption apparatus: пат. 6451095А США. № 09/584,269; заявл. 01.06.2000; опубл. 17.09.2002. 45 с.

100. Адсорбентные структуры для кинетического разделения, разработанные на научной основе: пат. 2394631 Рос. Федерация. № 2007130083/15; заявл. 06.01.2006; опубл. 20.07.2010, Бюл. № 20.

101. Чегодаев Д. Д., Наумова З. К., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л.: Госхимиздат. 1960. 192 с.

102. Adsorbing material comprised of porous functional solid incorporated in a polymer matrix: пат. 1323468 EP. № 20010131056; заявл. 31.12.2001; опубл. 02.07.2003. 21 с.

103. Термореактивный продукт, содержащий осушитель, и способ его получения: пат. 2380383 Рос. Федерация. № 2007117698/02; заявл. 26.08.2005;

опубл. 27.01.2010, Бюл. № 3.

104. Adsorbent-formed object and an adsorbent unit: пат № 7300500 США. № 10/962,214; заявл. 07.10.2004; опубл. 27.11.2007. 24 с.

105. Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из рассолов: пат. 2009714 Рос. Федерация. № 5024737/26; заявл. 27.01.92; опубл. 30.03.94.

106. Transparent zeolite – polymer hybrid material with tunable properties: пат. 7655300А США. № 11/823,975; заявл. 29.06.2007; опубл. 02.02.2010. 7 с.

107. Липкинд Б. А., Капацкий С. В., Кустова Г. Л., Маслова А. А. Получение и свойства гранулированных синтетических адсорбентов для процессов нефтепереработки // Получение, структура и свойства сорбентов. – Л.: Госхимиздат, 1959. – С. 156-165.

108. СТО 05766575-002-2009 Цеолиты кристаллические NaA и NaX для изготовления цеолитных адсорбентов. Технические условия.

109. Канцельсон М. Ю., Балаев Г. А. Пластические массы / Справочник. Л.: Химия, 1978. 384 с.

110. Прессовочные, литьевые и поделочные пластические массы / Справочное пособие. М.: Химия, 1964. 380 с.

111. ГОСТ 25428-82 Фторопласт-42. Технические условия.

112. ГОСТ 21793-76 Метод определения кислородного индекса.

113. ГОСТ 3582-84 Вазелин медицинский. Технические условия.

114. Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и газ, 1997. с. 321.

115. Filatov Y., Budyka A., Kirichenko V. Electrospinning of Micro-and Nanofibers: Fundamentals in Separation and Filtration Processes. NY.: Begell House Inc., 2007.

116. Seeram Ramakrishna, Kazutoshi Fujihara, Wee-Eong Teo, Teik-Cheng Lim & Zuwei Ma. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers.- National University of Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.- 382 с.

117. Отчет о выполнении этапа 2 научно-исследовательской работы «Комплексное исследование структуры, физико-химических свойств и рабочих характеристик сорбирующих материалов на неорганической основе» выполняемой по договору № 201-2/09 от «21» августа 2009 г. между ГОУ ВПО ТГУ им. Державина и ОАО «Корпорация «Росхимзащита». Тамбов. 2010.

118. Разработка гибких сорбирующих материалов на неорганической основе с повышенной теплопроводностью, а также технологии их производства для установок циклической адсорбции при переменной температуре» Гос. контракт № 9208.100 7900.13.1121 от 20.08.09 г., шифр «Сорбенты». Этап 1 «Выбор направления исследований». // ФГУП «Всероссийский НИИ межотраслевой информации - федеральный информационно-аналитический центр оборонной промышленности. № гос. регистрации У91017, инв. № Г44899.

119. Берг Л. Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. 396 с.

120. Ферапонтов Ю.А., Кокорева Н. В., Козлова Н. П., Ульянова М. А. Термический анализ пероксида лития, полученного разными способами // Журнал общей химии. 2009. Т. 79. Вып. 5. С. 719-722.

121. ТУ 2163-251-05807954-2010 Сорбент листовой гибкий гидрофильный СОЛГ-1. Технические условия.

122. МИ 224-05807954-2007 Методика выполнения измерений массовых концентраций вредных органических примесей в ГДС и ГВС газохроматографическим методом. ОАО «Корпорация «Росхимзащита». 2007.

123. Отчет о выполнении этапа 3 научно-исследовательской работы «Комплексное исследование структуры, физико-химических свойств и рабочих характеристик сорбирующих материалов на неорганической основе» выполняемой по договору № 201-2/09 от «21» августа 2009 г. между ГОУ ВПО ТГУ им. Державина и ОАО «Корпорация «Росхимзащита». Тамбов. 2011. 141 с.

124. Курс физической химии. / Под ред. Герасимова Я. И. М.: Изд-во химической литературы. 1963. Т. 1. 443 с.

125. Кельцев Н. В., Афанасьев Ю. М., Шумяцкий Ю. И. Метод

относительного расчета кинетических кривых десорбции углеводородов в вакууме // Журнал физической химии. 1968. Т. 42. № 6. С. 1480-1483.

126. Кельцев Н. В., Жукова З. А., Афанасьев Ю. М. Цеолиты, их синтез, свойства, применение. М.: Изд-во АН СССР. 1965. с. 352.

127. Freeman E. S., Carrol B. Thermochemical research // Journal of Physical Chemistry. 1958. V.62. P. 394-398.

128. Goats A. W., Redfern G. P. DTA Studies of Low Temperature Phases of inorganic salts // Nature. 1964. V. 68. P. 201-207.

129. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 608 с.

130. Фотиев А. А., Мочалов В. В. Оценка величины кажущейся энергии активации с помощью дифференциальной термогравиметрии // Журнал неорганической химии. 1968. Вып. 12. Том XIII. С. 3174-3180.

131. Borchardt H. E., Daniels F.D. Inorganic Thermogravimetric Analysis // Journal of the American Chemical Society. 1957. V.79. P. 41-46.

132. Способ комплексного определения теплофизических характеристик материалов: пат. 2387981 Рос. Федерация. № 2009108994/28; заявл. 11.03.2009; опубл. 27.04.2010, Бюл. 12. 16 с.

133. Балабанов П. В., Костров А. С. Методика повышения точности и оперативности измерения теплофизических характеристик на стадии регулярного режима второго рода // Вестник ТГТУ. 2011. Вып. 4. том 17. С. 936–944.

134. Способ определения удельной теплоемкости материалов: пат. 2523090 Рос. Федерация. № 2013112050; заявл. 18.03.2013; опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20. 11 с.

135. ГОСТ 6507-90 Микрометры. Технические условия.

136. ГОСТ 16190-70 Сорбенты. Метод определения насыпной плотности.

137. ТУ 6-16-20-90 Сорбент цеолитовый NaX-B-1Г. Технические условия.

138. Кассандрова О. Н., Лебедев В. В. Обработка результатов измерений. М.: Наука, 1970. 104 с.

139. Матусевич Ю. И., Круль Л. П., Прокопчук Н. Р. Влияние стабилизирующих добавок на физические переходы в полиэтилентерефталате // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1984. № 5. с. 360-363.
140. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Лыгина И. А. Адсорбция и теплота адсорбции изомерных бутанолов на графитированной саже // Коллоидный журнал. 1963. Т. 25. № 2. С. 129–135.
141. Джигит О. М., Жданов С. Н., Киселев А. В., Мутник Г. Г. Дифференциальные теплоты адсорбции н-пентана и диэтилового эфира пористыми кристаллами цеолита типа 5А // Журнал физической химии. 1962. Т. 36. № 4. С. 919–921.
142. Barrer R. M. Specificity in physical sorption // Journal of Colloid and Interface Science. 1966. V.21. P. 415-434.
143. Bering V. P., Dubinin M. M., Serpinsky V. V. Theory of volume filling for vapor adsorption // Journal of Colloid and Interface Science. 1966. V.21. P. 378-393.
144. Barrer R. M. Specificity in physical sorption // Journal of Colloid and Interface Science. 1966. V. 21. P. 415-434.
145. Тимофеев Д. П., Ерашко И. Т. О роли тепловых эффектов в кинетике десорбции // Журнал физической химии. 1972. Т. 46. № 5. С. 1014-1016.
146. Тимофеев Д. П., Ерашко И. Т. Кинетика сорбции паров воды на цеолитах типа А // Изв АН СССР. Общие химические науки. 1961. № 7. С. 1192-1197.
147. Borchardt H. E., Daniels F.D. Inorganic Thermogravimetric Analysis // Journal of the American Chemical Society. 1957. V. 79. P. 41-46.
148. Kissinger H. E. Research kinetic constants of the topochemical process // Journal of Analytical Chemistry. 1957. V. 29. P. 1702-1711.
149. Horowitz H. H., Metzger G. Determination energy activation of the DTA methods // Journal of Analytical Chemistry. 1963. V.35. P. 1464-1470.
150. Fuoss F. M., Sauler J. O., Wilson H. S. Thermodynamical constants of peroxides compounds of alkali metals definition // Journal of Polymer Science. 1964. V

.2. P. 3147-3150.

151. Пилоян Г. О., Новикова О. С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации // Журнал неорганической химии. 1967. Т. 12. Вып. 3. С. 602-605.

152. Van Heek K. H., Juntgen H. Determination kinetic constants of the thermal dissociations same oxalates // Ber der Bunsen Gesellschaft fur Physik. Chemie. 1968. V. 72. P. 1223-1226.

153. Padmanabhan V. M., Saraiya S. C., Sundaram A. K. Derivathografic researches of same alkali metals oxalates samples // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1960. V. 12. P. 356-359.

154. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1962. 414 с.

155. Ценципер А. Б., Васильева Р. Н. Кинетика термического разложения гидратов пероксидов щелочноземельных металлов // Известия АН СССР. Серия химическая. 1967. № 11. С. 2563-2566.

156. Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1983. 136 с.

157. Самонин В. В., Григорьева Л. В., Далидович В. В. Композиционные сорбирующие материалы на основе неорганических адсорбентов и связующих // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. Вып. 7, С. 1084-1090.

158. Федоров Н. Ф., Ивахнюк Г. К., Самонин В. В., Подвязников М. Л., Нилова М. И. Связь состояния полимерной системы со свойствами композиционных сорбирующих материалов на полимерной матрице // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63. Вып. 5, С. 1054–1059.

159. Способ получения осушающего элемента: авт. свид. 1818142 СССР. № 4933929/26; заявл. 05.05.91; опубл. 30.05.93, Бюл. № 20. 3 с.

160. Справочник химика/Б. П. Никольский. Т. 2. М., Л.: Химия, -1964. 550 с.

161. Гаспарян М.Д., Грунский В. Н., Магомедбеков Э. П., Беспалов А. В., Игнатов А. В., Лебедев С. М. Локализация радиоактивного йодистого метила на

керамических сорбентах // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 11-12. С. 24-26.

162. Баранов С. В., Баторшин Г. Ш., Максименко А. Д., Сизов П. В., Алой А. С., Стрельников А. В., Гаспарян М. Д., Грунский В. Н., Беспалов А. В. Алюмосиликатные фильтры для высокотемпературной хемосорбции паров цезия // Вопросы радиационной безопасности. 2013. № 1. С. 3-12.

163. Гаспарян М. Д., Грунский В. Н., Беспалов А. В., Магомедбеков Э. П., Попова Н. А. Керамические высокопористые блочно-ячеистые фильтры-сорбенты для улавливания паров цезия // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 7-8. С. 3-7.

164. Гаспарян М. Д., Грунский В. Н., Беспалов А. В., Магомедбеков Э. П., Попова Н. А., Баранов С. В., Баторшин Г. Ш., Бугров К. В., Занора Ю. А., Истомин И. А., Степанов С. В., Макаров О. Н. Перспективы применения керамических высокопористых блочно-ячеистых фильтров-сорбентов газообразного радиоактивного цезия в решении вопросов обеспечения экологической безопасности производств атомной отрасли // Экология промышленного производства. 2014. № 1. С. 26-33.

165. Гаспарян М. Д., Грунский В. Н., Беспалов А. В., Попова Н. А., Ваграмян Т. А., Григорян Н. С., Абрашев А. А., Архипушкин И. А. Керамические высокопористые блочно-ячеистые катализаторы окисления изотопов водорода с нанесенным палладиевым активным слоем // Стекло и керамика. 2014. № 9. С. 24-27.

166. Гаспарян М. Д., Грунский В. Н., Беспалов А. В., Попова Н. А., Розенкевич М. Б., Пак Ю. С., Букин А. Н., Марунич С. А., Путин С. Б., Гладышев Н. Ф., Зайцева Л. А. Применение керамических высокопористых блочно-ячеистых контактных устройств в процессе фазового обмена изотопов водорода // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 9. С. 35-43.

167. Гаспарян М. Д., Осипенко А. Г. Комплексная очистка газообразных сред от летучих продуктов деления в процессе переработки облученного ядерного

топлива // Экология промышленного производства. 2015. №2. С.40-46.

168. Gasparyan M. D., Grunskii V. N., Bepalov A. V., Popova N. A., Bagramyan T. A., Grigoryan N. S., Abrashov A. A., Arkhipushkin I. A. Ceramic High-Porosity Honeycomb Catalysts for the Oxidation of Hydrogen Isotopes with a Deposited Palladium Active Layer // Glass and Ceramics. 2015. V. 71. № 9. P. 320-323.

169. Gasparyan M. D., Grunskii V. N., Bepalov A. V., Popova N. A., Bagramyan T. A., Grigoryan N. S., Abrashov A. A., Rozenkevich M. B., Pak Yu. S., Bukin A. N., Sumchenko A. S. Application of High-Porosity Ceramic Block-Cellular Palladium Catalysts in the Oxidation of Hydrogen Isotopes // Glass and Ceramics. 2015. V. 71. № 11. P. 396-399.

170. Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразных радиоактивных и вредных веществ: пат. 2474558 Рос. Федерация. № 2010149294/03; заявл. 02.12.2010; опубл. 10.02.2013, Бюл. № 4. 6 с.

171. Способ изготовления высокопористых ячеистых керамических изделий: пат. 2475464 Рос. Федерация. № 2011121066/03; заявл. 26.05.2011; опубл. 20.02.2013, Бюл. № 5. 6 с.

172. Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразного радиоактивного цезия: пат. 2569651 Рос. Федерация. № 2014123225/03; заявл. 09.06.2014; опубл. 27.11.2015, Бюл. № 33. 9 с.

173. Способ получения керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов: пат. 2571875 Рос. Федерация. № 2014153629/03; заявл. 29.12.2014; опубл. 27.12.2015, Бюл. № 36. 6 с.

174. Керамический высокопористый блочно-ячеистый сорбент для улавливания радиоактивного йода и его соединений из газовой фазы: пат. 2576762 Рос. Федерация. № 2014152807/03; заявл. 25.12.2014; опубл. 10.03.2016, Бюл. № 7. 8 с.

Приложение А. Изотермы адсорбции азота

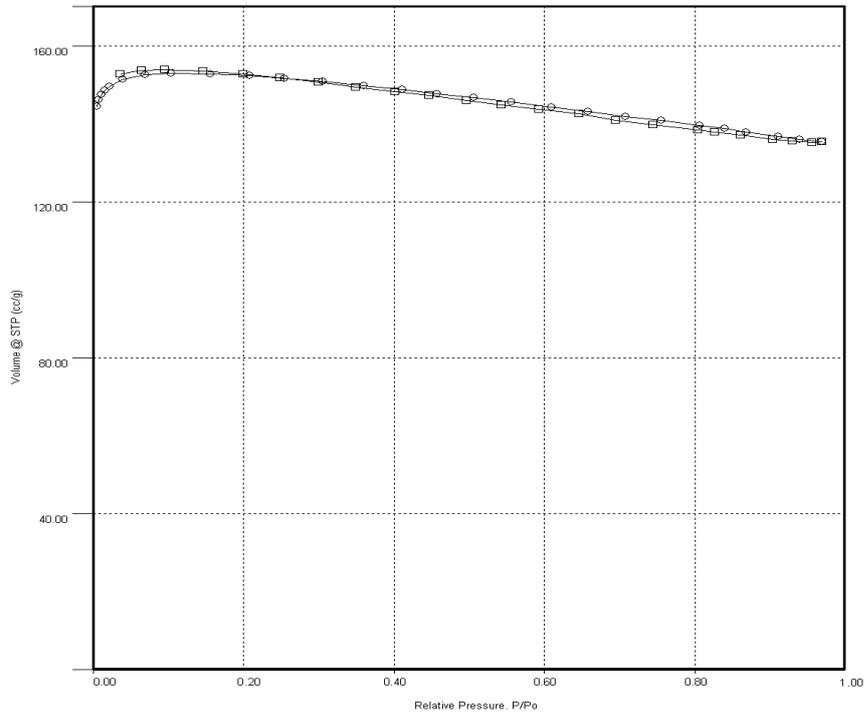


Рис. 1. Изотерма адсорбции – десорбции азота на образце № 1 из таблицы 3.9 при температуре -195,8°С.

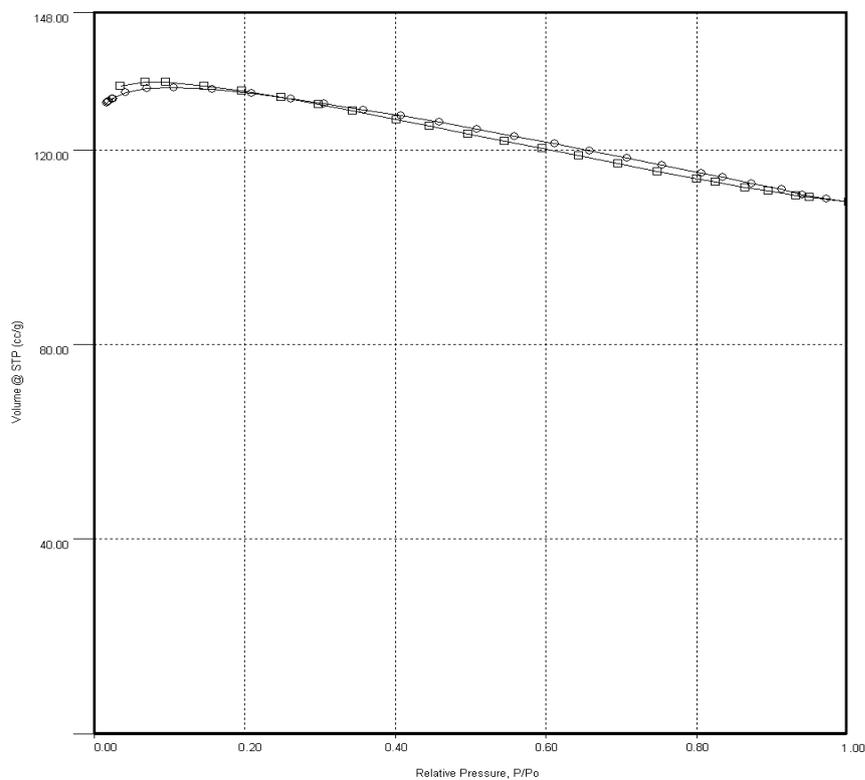


Рис. 2 Изотерма адсорбции - десорбции азота на образце № 2 из таблицы 3.9 при температуре -195,8°С.

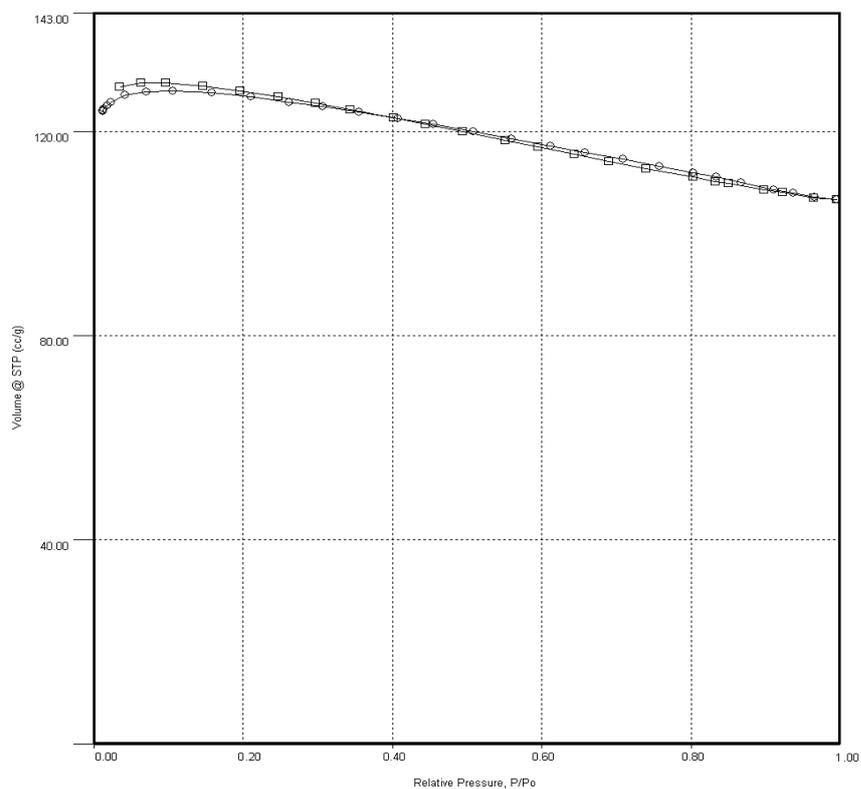


Рис. 3. Изотерма адсорбции - десорбции азота на образце № 3 из таблицы 3.9 при температуре $-195,8^{\circ}\text{C}$.

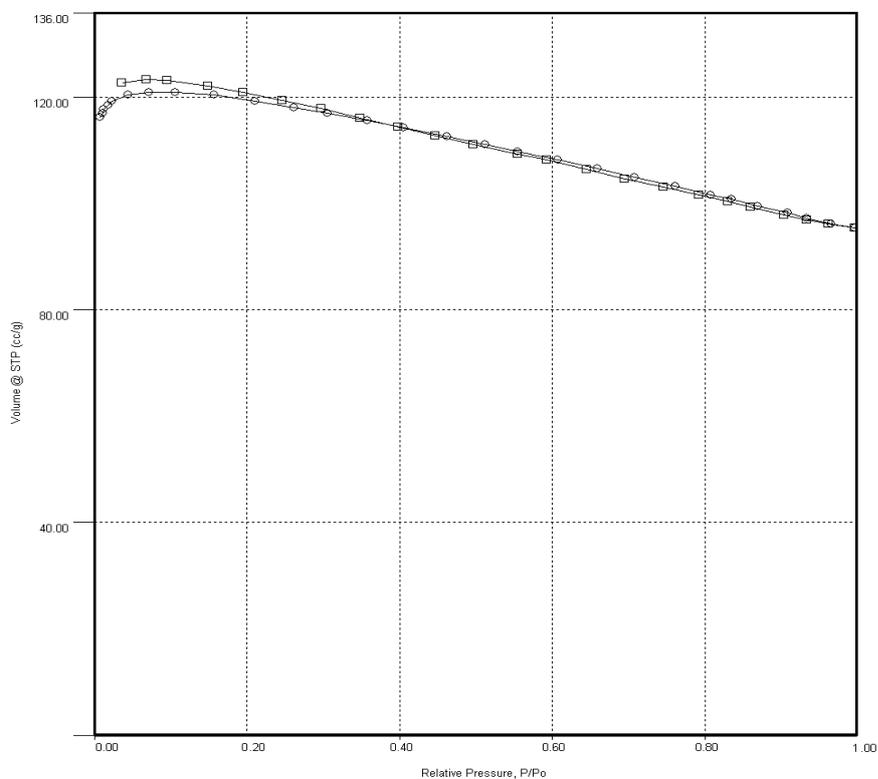


Рис. 4. Изотерма адсорбции – десорбции азота на образце № 4 из таблицы 3.9 при температуре $-195,8^{\circ}\text{C}$.

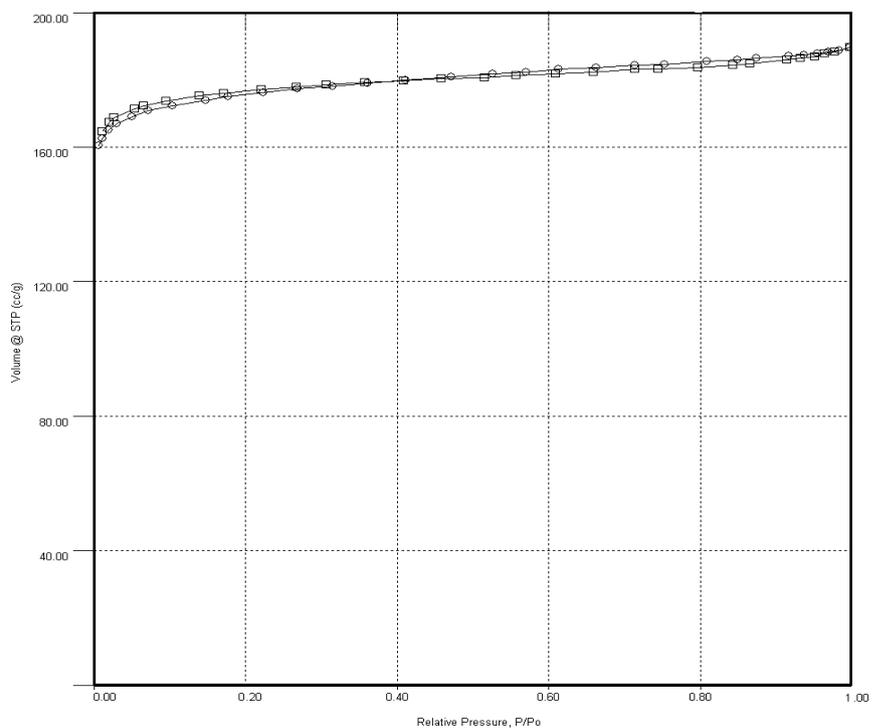


Рис. 5. Изотерма адсорбции - десорбции азота на образце № 5 из таблицы 3.9 при температуре $-195,8^{\circ}\text{C}$.

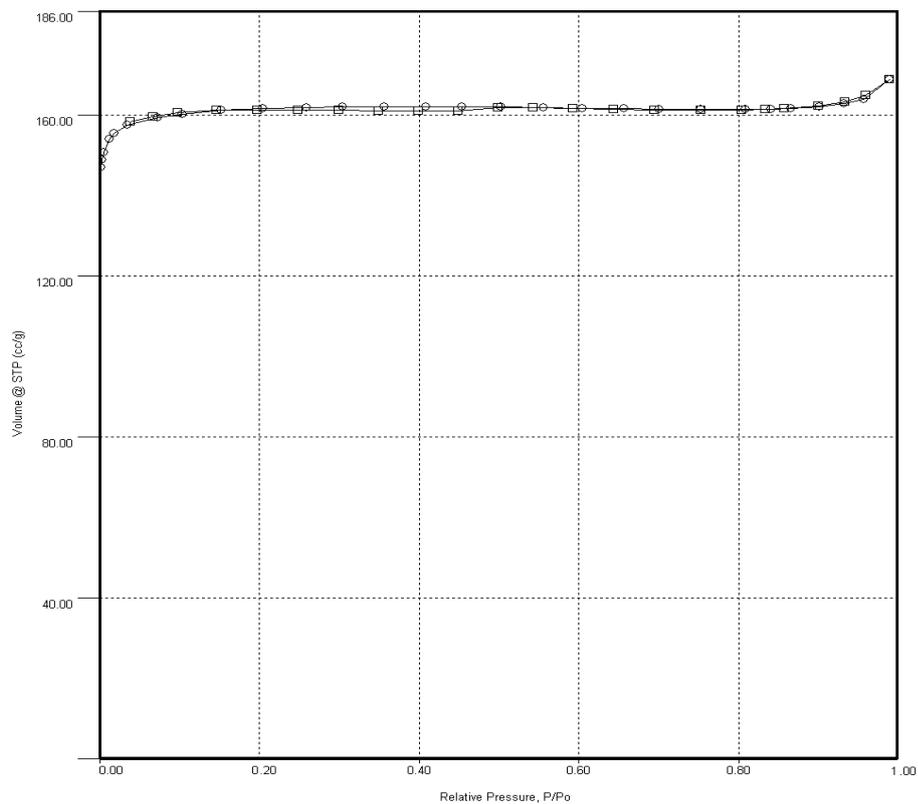


Рис. 6. Изотерма адсорбции - десорбции азота на образце № 6 из таблицы 3.9 при температуре $-195,8^{\circ}\text{C}$.

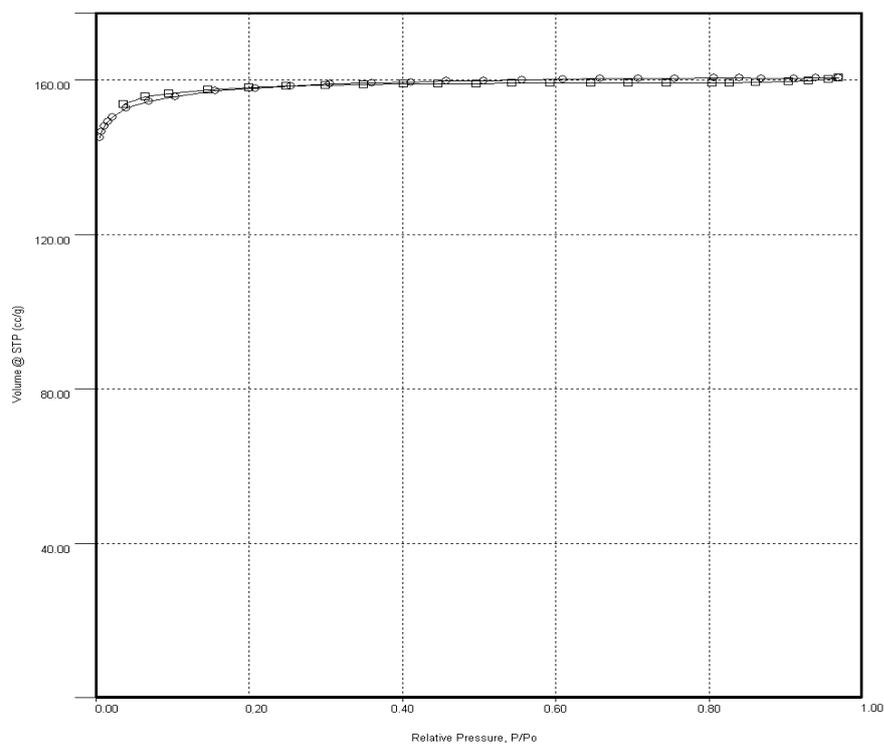


Рис. 7. Скорректированная изотерма адсорбции - десорбции азота на образце № 1 из таблицы 3.9 при температуре $-195,8^{\circ}\text{C}$.

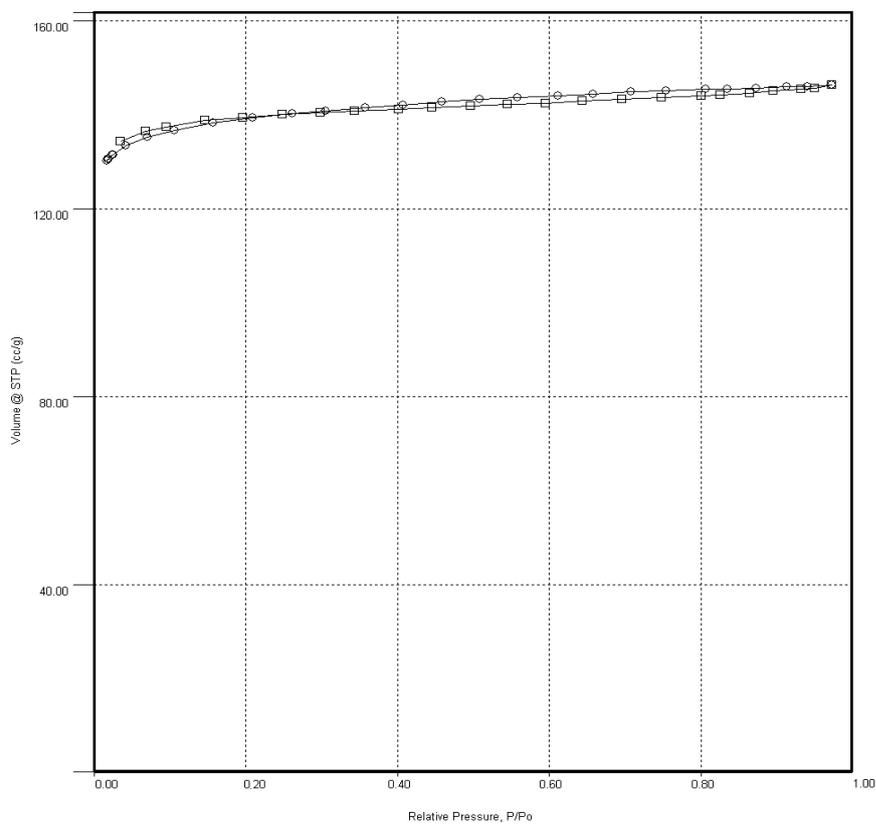


Рис. 8. Скорректированная изотерма адсорбции - десорбции азота на образце № 2 из таблицы 3.9 при температуре $-195,8^{\circ}\text{C}$.

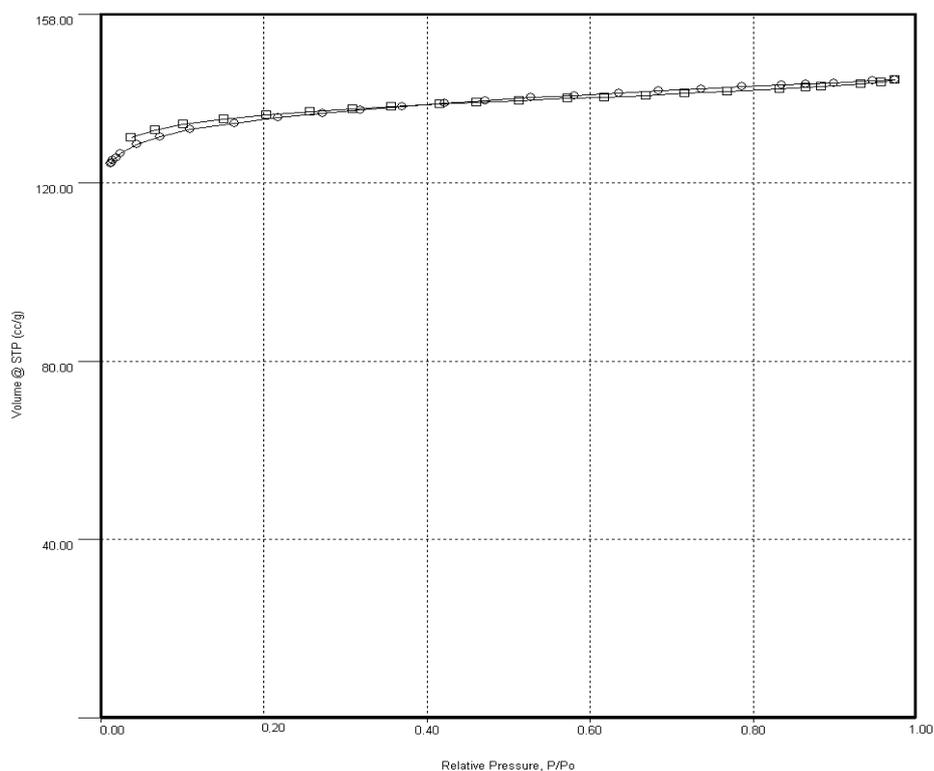


Рис. 9. Скорректированная изотерма адсорбции - десорбции азота на образце № 3 из таблицы 3.9 при температуре $-195,8^{\circ}\text{C}$.

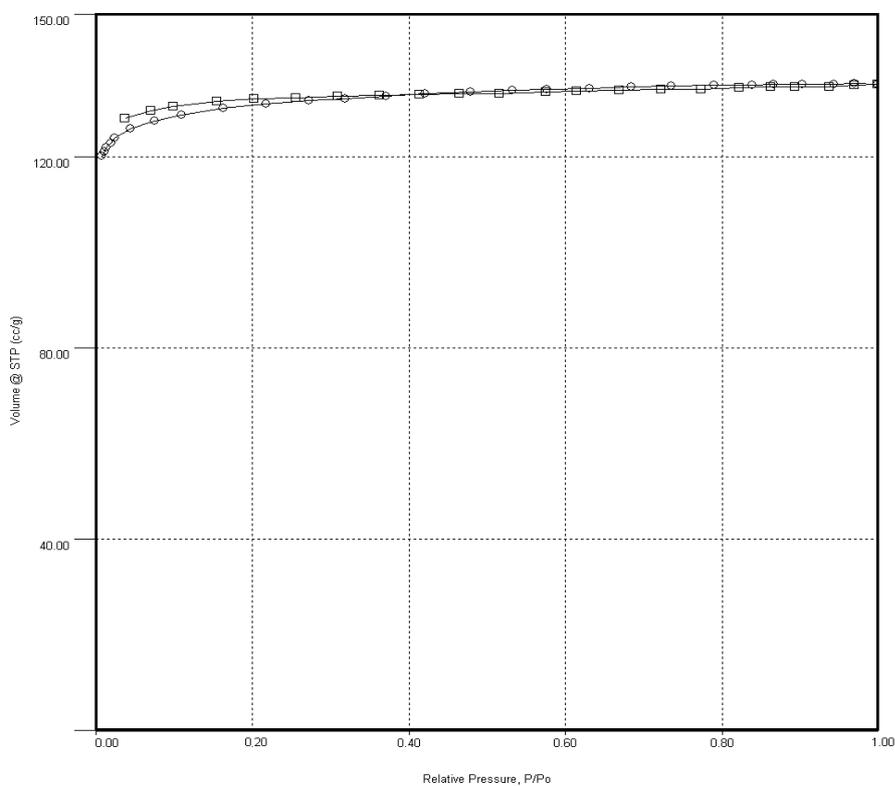


Рис. 10. Скорректированная изотерма адсорбции - десорбции азота на образце № 4 из таблицы 3.9 при температуре $-195,8^{\circ}\text{C}$.

Приложение Б. Сорбент листовой гибкий гидрофильный. Технические условия.

ИНВ. № 2640
ЭКЗ. № 7 2011 г.

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ОАО «Корпорация «Росхимзащита»



Б.В. Путин

25.10. 2010

СОРБЕНТ ЛИСТОВОЙ ГИБКИЙ ГИДРОФИЛЬНЫЙ

СОЛГ-1

Технические условия

ТУ 2163-251-05807954-2010

Начальник ОХ и НХТ

ОАО «Корпорация «Росхимзащита»



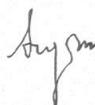
Н.Ф. Гладышев

20.08. 2010

Приложение В. Сорбент листовой гибкий гидрофобный. Технические условия.

ИНВ. № 2642
ЭКЗ. № 1 2011 г.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ОАО «Корпорация «Росхимзащита»



Б.В. Путин

25.10. 2010

СОРБЕНТ ЛИСТОВОЙ ГИБКИЙ ГИДРОФОБНЫЙ
СОЛГ-2

Технические условия

ТУ 2163-256-05807954-2010

Начальник ОХ и НХТ
ОАО «Корпорация «Росхимзащита»



Н.Ф. Гладышев

20.08. 2010

Приложение Г. Лабораторный технологический регламент. Производство сорбента листового гибкого гидрофобного.

ИНВ. № 2691
ЭКЗ. № 1 20 11 г.

УТВЕРЖДАЮ

Начальник ОХ и НХТ

ОАО «Корпорация «Росхимзащита»

Н.Ф.Гладышев

14.06.2011

ЛАБОРАТОРНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПРОИЗВОДСТВО СОРБЕНТА ЛИСТОВОГО ГИБКОГО ГИДРОФОБНОГО ЦТКЕ.270-2011 ТР

Срок действия регламента до 31.12.2016 г.

Приложение Д. Лабораторный технологический регламент. Производство сорбента листового гибкого гидрофильного.

ИНВ. № 2690
ЭКЗ. № 1 2011 г.

УТВЕРЖДАЮ

Начальник ОХ и НХТ

ОАО «Корпорация «Росхимзащита»

Н.Ф.Гладышев

06.06.2011



ЛАБОРАТОРНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
ПРОИЗВОДСТВО СОРБЕНТА ЛИСТОВОГО
ГИБКОГО ГИДРОФИЛЬНОГО
ЦТКЕ.269-2011 ТР

Срок действия регламента до 31.12.2016 г.

Приложение Ж. Акт использования.



УТВЕРЖДАЮ

И. о. генерального директора
ОАО «Корпорация "Росхимзащита»

В. Г. Матвейкин
2016

Акт использования

материалов диссертационной работы
научного сотрудника ОАО «Корпорация «Росхимзащита» Л. Л. Ферапонтовой
«Получение композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и
фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека и изучение физи-
ко-химических свойств».

Настоящим подтверждаем, что основные результаты диссертационной работы
научного сотрудника ОАО «Корпорация «Росхимзащита» Л. Л. Ферапонтовой
«Получение композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и
фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека и изучение физи-
ко-химических свойств» были использованы при разработке технологических регла-
ментов ЦТКЕ.269-2011 ТР «Лабораторный технологический регламент производство
сорбента листового гибкого гидрофильного» и ЦТКЕ.270-2011 ТР «Лабораторный
технологический регламент производство сорбента листового гибкого гидрофобного»
и технических условий ТУ 2163-251-05807954-2010 «Сорбент листовой гибкий гид-
рофильный СОЛГ-1» и ТУ 2163-256-05807954-2010 «Сорбент листовой гибкий гид-
рофобный СОЛГ-2».

По результатам исследований разработана и введена в эксплуатацию в ОАО
«Корпорация «Росхимзащита» пилотная установка получения листовых композици-
онных сорбционно-активных материалов для систем жизнеобеспечения человека.

Главный инженер
ОАО «Корпорация "Росхимзащита»

В. А. Богуш